

# **Festphasenepitaxie auf laserkristallisierten Silicium Keimschichten für die Dünnschichtphotovoltaik**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomphysiker Ingmar Höger  
geboren am 19.08.1983 in Lutherstadt Wittenberg

Gutachter:

1. PD Dr. Fritz Falk, Leibniz-Institut für Photonische Technologien Jena
2. Prof. Dr. Carsten Ronning, Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. Prof. Dr. Bernd Rech, Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie Berlin

Tag der Disputation: 11.11.2014

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>3</b>
<b>2 Physikalische Grundlagen .....</b>	<b>6</b>
2.1 Kristallisation von amorphem Silicium .....	6
2.1.1 Grundzüge der klassischen Keimbildungstheorie .....	6
2.1.2 Flüssigphasenkristallisation .....	9
2.1.3 Festphasenkristallisation .....	11
2.2 Kristalline Silicium-Dünnschichtsolarzellen .....	14
2.2.1 Aufbau und Funktionsweise .....	14
2.2.2 Die Rolle der Diffusionslänge .....	16
2.2.3 Herstellung polykristalliner Silicium-Dünnschichtsolarzellen .....	18
<b>3 Experimentelles Vorgehen .....</b>	<b>22</b>
3.1 Herstellung der kristallinen Silicium-Dünnschichten .....	22
3.1.1 Das Substrat .....	22
3.1.2 Deposition des amorphen Siliciums .....	23
3.1.3 Kristallisation der Keimschichten .....	24
3.1.4 Epitaktische Kristallisation .....	25
3.2 Präparation von Mesa-Solarzellen .....	28
3.3 Messmethoden .....	30
3.3.1 Electron Backscatter Diffraction .....	31
3.3.2 Electron Beam Induced Current .....	33
3.3.3 Focused Ion Beam Mikroskopie .....	34
<b>4 Vorbehandlung der Keimschichtoberflächen .....</b>	<b>36</b>
4.1 Die Keimschicht .....	36
4.2 Nasschemische Reinigung der Keimschichten .....	38
4.3 Excimerlaser-Reinigung .....	40
4.3.1 Theorie .....	41
4.3.2 Parameter für die Flüssigphasenepitaxie .....	44
4.3.3 Parameter für die Festphasenepitaxie .....	46
4.3.4 Reinigungswirkung .....	47
4.4 Diskussion .....	48
<b>5 Festphasenepitaxie auf polykristallinen Keimschichten .....</b>	<b>58</b>
5.1 Orientierungsabhängige Wachstumsrate .....	58

5.2	Transmissionsmessung .....	60
5.2.1	Variation der a-Si Schichtdicke .....	60
5.2.2	Variation der Kristallisationstemperatur .....	61
5.3	Diskussion.....	61
<b>6</b>	<b>Herstellung von Mesa-Solarzellen .....</b>	<b>67</b>
6.1	Variation der Absorberdicke .....	67
6.2	Einfluss der Grenzflächenrekombination .....	69
6.3	Variation der Absorberdotierung .....	70
6.4	Diskussion.....	71
<b>7</b>	<b>Lokale Variationen der Diffusionslänge .....</b>	<b>78</b>
7.1	Messung der Diffusionslänge mit EBIC .....	78
7.1.1	Theorie.....	79
7.1.2	Messung der Diffusionslänge von dünnen Schichten.....	81
7.2	Orientierungsabhängige Defektdichte .....	83
7.3	Verspannungen in den Kristalliten.....	87
7.4	Laterales Überwachsen .....	88
7.5	Diskussion.....	91
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>97</b>
<b>Anhang A:</b>	<b>Simulationsparameter .....</b>	<b>100</b>
A.1	Materialparameter .....	100
A.2	Daten zur Simulation des Ladungstransports mit PC1D .....	102
<b>Anhang B:</b>	<b>Interferenz an Mehrschichtsystemen.....</b>	<b>103</b>
<b>Anhang C:</b>	<b>EBIC-Messung.....</b>	<b>105</b>
C.1	Die Collection Efficiency eines pn-Übergangs .....	105
C.2	Bedingung für Niedriginjektion bei Anregung mit Elektronen .....	106
<b>Literaturverzeichnis.....</b>		<b>109</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>		<b>124</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>		<b>126</b>
<b>Abkürzungen und Symbole.....</b>		<b>126</b>
<b>Danksagung.....</b>		<b>130</b>
<b>Publikationen und Präsentationen .....</b>		<b>132</b>

# 1 Einleitung

Das Ziel ist ehrgeizig: Bis 2050 soll laut dem Bundesministerium für Bildung und Forschung mindestens 80% der Energieversorgung durch erneuerbare Energien gedeckt werden. Im Jahr 2012 wurden bereits 23,5% des Gesamtstromverbrauchs in Deutschland durch regenerative Energiequellen bereitgestellt [1], doch der Weg ist noch lang. Die Photovoltaik, d.h. die direkte Umwandlung vom Licht der Sonne in elektrische Energie, stellt dabei ein wichtiges Element dar. Mit einem Anteil von 18,5% an der Stromproduktion der erneuerbaren Energien liegt die Photovoltaik im Jahr 2012 an zweiter Stelle hinter der Windkraft (Anteil 35,6%) [1]. Um den Ausbau der Photovoltaik weiterhin voranzutreiben, bedarf es stetiger Forschung in diesem Bereich.

Momentan wird der Photovoltaikmarkt von der Siliciumwafer-Technologie bestimmt. So basierten im Jahr 2012 etwa 79% der in Deutschland produzierten Solarmodule auf mono- oder multikristallinen Siliciumwafer-Solarzellen. Die restlichen 21% wurden durch Dünnschichttechnologien bereitgestellt [2]. Zwar kann die Siliciumwafer-Technologie (im Labor) mit hohen Wirkungsgraden bis zu 25% aufwarten [3], die Herstellung gestaltet sich aber immer noch als sehr aufwendig und kostenintensiv. Geht man von den einkristallinen Siliciumwafern zu den etwas günstigeren multikristallinen über, reduziert sich der maximal erreichte Wirkungsgrad auf immerhin 20,4% [3]. Die Vorteile des Halbleiters Silicium liegen dabei auf der Hand: Silicium ist nicht toxisch, es existiert eine nahezu unerschöpfliche Quelle des Rohmaterials Quarzsand und es gibt, u.a. durch die Mikroelektronik, Jahrzehnte lange Erfahrung mit dem Material. Die Dünnschichttechnologien, bei denen hauptsächlich direkte Halbleiter wie Cadmiumtellurid, Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid und amorphes Silicium (a-Si) Verwendung finden, zeichnen sich durch günstige Herstellungskosten aus. Allerdings werden nicht so hohe Wirkungsgrade wie mit Siliciumwafern erreicht (bis zu 19,8% [3]). Außerdem kommen toxische oder seltene Elemente zum Einsatz. Es liegt somit nahe, die Vorteile beider Richtungen zu vereinen: eine Dünnschichttechnologie mit multikristallinem Silicium.

Während mit amorphem Silicium schon über Jahrzehnte kostengünstige Silicium-Dünnschichtsolarzellen hergestellt werden, stagniert ihr Wirkungsgrad wegen der geringen Materialqualität bei etwa 10% [3]. Demgegenüber stellt die Herstellung kristalliner Silicium-Dünnschichtsolarzellen eine große technologische Herausforderung dar. So können kostengünstige Substrate wie Glas nicht über einen längeren Zeitraum Temperaturen über 600 °C ausgesetzt werden. Damit einhergehend können nicht alle Depositions- und Kristallisationstechniken wie beispielsweise die Abscheidung mittels

APCVD („Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition“) [4] oder das Zonenschmelzen [5] verwendet werden. Ferner ist Silicium ein indirekter Halbleiter und absorbiert den langwelligen Teil des Sonnenlichts nur schwach. Beschränkt man sich auf Schichtdicken unter 10  $\mu\text{m}$  muss die Absorption durch die Verlängerung des Absorptionsweges im Silicium erhöht werden, indem beispielsweise Reflektoren auf der Rückseite oder strukturierte Substrate benutzt werden.

Bis zum heutigen Tag konnte weltweit nur die Firma CSG Solar konkurrenzfähige polykristalline Silicium-Dünnschichtsolarzellen auf Glassubstraten industriell durch die Festphasenkristallisation von a-Si (SPC – „Solid Phase Crystallization“) herstellen. Es resultierten maximale Wirkungsgrade (Modulgröße ca. 100  $\text{cm}^2$ ) von 10,4% [6]. Das Konzept konnte sich aber nicht dauerhaft am hart umkämpften PV-Markt halten, so dass die Produktion 2012 eingestellt werden musste. Auch bei den mittels SPC hergestellten Siliciumschichten war die Materialqualität letztlich nicht gut genug, um dauerhaft in Konkurrenz zu den etablierten Siliciumwafer-Solarzellen zu treten.

Die suboptimale Kristallqualität der SPC-Solarzellen äußert sich am ehesten durch die geringe Korngröße des polykristallinen Materials von etwa 1...3  $\mu\text{m}$ . Damit verbunden ist eine hohe Dichte an Korngrenzen die als Rekombinationszentrum für Minoritätsladungsträger im Absorber der Solarzelle wirken. Um diesen Nachteil auszugleichen, wurde in der Vergangenheit das „Seed-Layer“-Konzept, wodurch sich die Korngröße der Kristallite vergrößern lässt [7], intensiv untersucht. Durch eine geeignete Kristallisationsmethode wird hierbei erst eine dünne a-Si Schicht kristallisiert, die die gewünschte Kristallstruktur ergibt. Während mit Aluminium induzierter Kristallisation (AIC – „Aluminum Induced Crystallization“) Korngrößen von 1...100  $\mu\text{m}$  produziert werden können [4], erzielt man mittels Laserkristallisation sogar Korngrößen jenseits von 100  $\mu\text{m}$  [8]. Um einerseits ein Dotierprofil in die Siliciumschichten zu bekommen und andererseits die nötige Gesamtschichtdicke zu erhalten, müssen die Keimschichten epitaktisch, d.h. unter Beibehaltung der Kristallstruktur der Keimschicht, verdickt werden. Auch hierzu gibt es eine Reihe von Kristallisationstechniken, wie z.B. die epitaktische Abscheidung mittels Elektronenstrahlverdampfung (EBE) [7,9], die epitaktische Festphasenkristallisation (SPE – „Solid Phase Epitaxy“) des abgeschiedenen a-Si in Öfen [10-12] oder die Kristallisation durch wiederholten Excimerlaser-Beschuss (LLC – „Layered Laser Crystallization“) [13,14].

Während die ersten beiden Epitaxiemethoden bisher hauptsächlich für AIC-Keimschichten verwendet wurden, kam für laserkristallisierte Keimschichten im Wesentlichen das LLC-Verfahren zum Einsatz. Maximale Wirkungsgrade für AIC-Keimschichten auf Glassubstraten liegen bei 4,8% [4]. Untersuchungen von van Gestel et al. bei Benutzung einer epitaktischen Hochtemperatur-Abscheidung des Absorbers zeigten, dass der Wirkungsgrad nicht durch die Korngröße, sondern durch Kristalldefekte innerhalb der Kristallite (Stapelfehler, Versetzungen) begrenzt ist [15]. Mit laser-

kristallisierten Keimschichten und dem LLC-Verfahren konnten 5,2% Wirkungsgrad realisiert werden [14].

Ziel dieser Arbeit ist es, die im Gegensatz zum LLC-Verfahren technologisch einfache epitaktische Kristallisation mittels Festphasenepitaxie auf laserkristallisierten Keimschichten zu untersuchen. Entscheidend wird dabei sein, ob man die hervorragende Kristallqualität der laserkristallisierten Keimschichten bei glasverträglichen Temperaturen auf die epitaktisch gewachsene Schicht übertragen kann.

Zu Beginn der Arbeit werden die **Physikalischen Grundlagen** kurz erläutert, die zum Verständnis der weiterführenden Kapitel beitragen sollen. Dabei wird erst auf die Kristallisation von amorphem Silicium eingegangen. Im zweiten Teil wird die Physik der Solarzelle beschrieben. Den Abschluss bildet die Einordnung der untersuchten Technologie in den Forschungsstand.

Im Kapitel **Experimentelles Vorgehen** werden Details zur Präparation der Siliciumschichten erläutert. Ferner wird genauer auf die Herstellung von Mesa-Solarzellen eingegangen, bevor zum Ende des Kapitels wichtige Aspekte einiger verwendeter Charakterisierungsmethoden dargelegt werden.

Die Ergebnisse der Arbeit werden danach in 4 Themengebieten dargeboten und am Ende jedes Kapitels diskutiert. Der erste Themenkomplex beschäftigt sich mit der **Vorbehandlung der Keimschichtoberflächen**. Darin wird die Kristallstruktur der verwendeten Keimschichten analysiert und im Anschluss nasschemische Reinigungsverfahren hinsichtlich des epitaktischen Wachstums untersucht. Ein Großteil des Kapitels beschäftigt sich mit einer neuartigen in situ Reinigungsprozedur, der Excimerlaser-Reinigung.

Aufbauend auf der optimierten Reinigung der Keimschichtoberfläche behandelt das folgende Kapitel wichtige Aspekte zur **Festphasenepitaxie auf polykristallinen Keimschichten**. Hier wird ein Modell zur Beschreibung der orientierungsabhängigen Wachstumsrate aufgestellt, die Aktivierungsenergie des thermisch aktivierten Epitaxieprozesses und die maximale Epitaxie-Schichtdicke bestimmt.

Im Kapitel **Herstellung von Mesa-Solarzellen** werden photovoltaische Parameter der präparierten Mesa-Solarzellen untersucht. Mittels numerischer Simulationen lassen sich auf Basis der Messergebnisse Rückschlüsse auf Verlustmechanismen ableiten.

Im letzten Kapitel des Ergebnisteils werden **Lokale Variationen der Diffusionslänge** aufgedeckt und mit der Defektstruktur im Absorber verglichen. Ausgehend davon wird auf Rekombinationszentren geschlossen, die den Wirkungsgrad der präparierten Mesa-Solarzellen herabsetzen.

Das Kapitel **Zusammenfassung und Ausblick** schließt die Arbeit ab. Es umfasst sowohl einen Überblick über die Ergebnisse als auch offene Fragestellungen deren Lösung zur Optimierung der Festphasenepitaxie auf laserkristallisierten Keimschichten beitragen würde.

## 2 Physikalische Grundlagen

Im Folgenden werden die zum Verständnis der weiterführenden Kapitel notwendigen physikalischen Grundlagen behandelt. Dabei wird zum einen näher auf die Kristallisation von amorphem Silicium eingegangen und im Anschluss die kristalline Silicium-Dünnschichtsolarzelle hinsichtlich der Physik und Technologie erläutert.

### 2.1 Kristallisation von amorphem Silicium

Silicium gehört zu den am häufigsten auf der Erde vorkommenden Elementen und bildet als Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente eine Diamantkristallstruktur aus. Das Diamant-Kristallgitter besitzt eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle mit zweiatomiger Basis, so dass die primitive Elementarzelle einen Tetraeder bildet. Man kann jedoch Silicium auch amorph abscheiden (a-Si), beispielsweise mit Chemischer Gasphasen Abscheidung (CVD - „Chemical Vapor Deposition“) oder physikalischen Abscheideverfahren wie Sputtern oder Elektronenstrahlverdampfung (EBE – „Electron Beam Evaporation“). Bei a-Si handelt es sich um einen metastabilen Zustand, der durch die Variation von äußeren Parametern (z.B. der Temperatur) in die stabile kristalline Phase (c-Si) überführt werden kann. Der Phasenübergang kann entweder über einen Festphasenkristallisationsprozess realisiert werden oder man schmilzt das amorphe Silicium auf und lässt die Siliciumschmelze (l-Si) über einen Flüssigphasenprozess kristallisieren. Beide Prozesse werden im Folgenden näher erläutert.

#### 2.1.1 Grundzüge der klassischen Keimbildungstheorie

Die Keimbildung bildet im Allgemeinen das erste Stadium der Phasenumwandlung, wenn eine metastabile Phase vorliegt. Die Keime können entweder im Volumen ungestört entstehen (homogene Keimbildung) oder an Störstellen wie bspw. Fremdatomen oder Grenzflächen (heterogene Keimbildung). Ein homogener Keim in einer metastabilen Matrix verändert die Energie des Gesamtsystems, da in der stabilen Phase das thermodynamische Potential, die Freie Enthalpie  $G$ , minimiert wird. Geht man von kugelförmigen Keimen aus, kann man die Änderung der Freien Enthalpie durch das Entstehen eines Keimes mit  $\Delta G_N = -\Delta g N + \sigma A_N$  abschätzen, wobei  $N$  die Anzahl der Atome im Keim,  $A_N$  die Oberfläche des Keimes,  $\Delta g$  der Unterschied der Freien Enthalpie zwischen beiden Phasen (pro Atom) und  $\sigma$  die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen ist. Da für kugelförmige Keime  $A_N \propto N^{2/3}$  gilt, existiert eine kritische Keim-



größe mit der Anzahl an Atomen  $N_c$ , bis zu der  $G$  durch Verkleinerung des Keims abgesenkt werden kann. Keime mit  $N > N_c$  können hingegen  $G$  durch Wachstum minimieren (dargestellt in Abbildung 2-1a) und tragen endgültig zur neuen Phase bei.

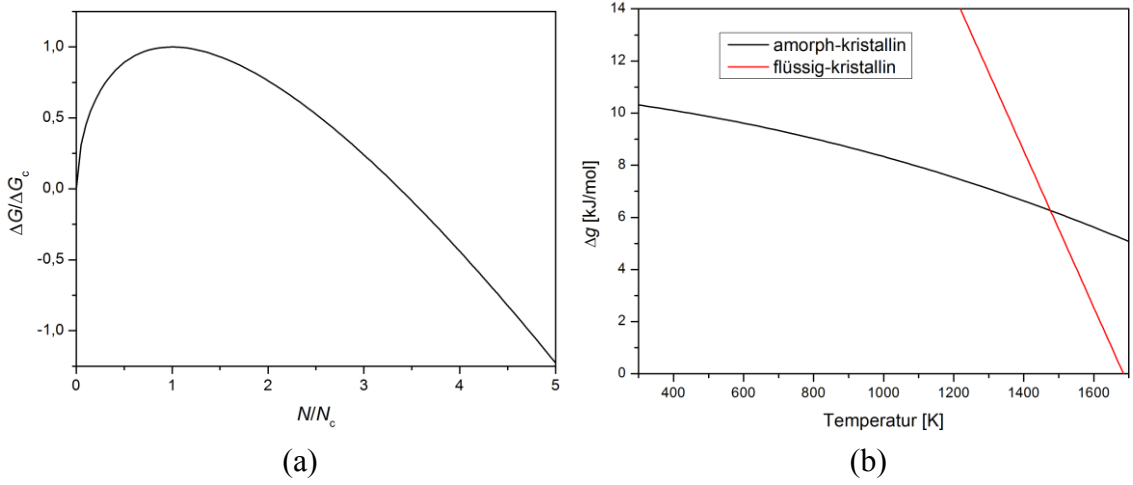


Abbildung 2-1 Änderung der Freien Enthalpie beim Kristallisieren (a) Änderung der Freien Enthalpie in Abhängigkeit der Anzahl der Atome im Keim (b) Unterschied der Freien Enthalpie  $\Delta g$  in Abhängigkeit der Temperatur für die Phasen amorph-kristallin und flüssig-kristallin nach Donovan et al. [16].

Untersucht man weiter, wie sich die Anzahl an Keimen variierender Größe zeitlich verändert, kann man Ratengleichungen aufstellen. Der Fluss  $J_N$  gibt dabei an, mit welcher Rate (pro Volumen- und Zeitelement) Keime der Größe  $N$  entstehen (durch Anlagerung von Atomen an kleinere oder Abspaltung von größeren Keimen). Die stationäre Keimbildungsrate  $J_s$  wird als die Rate ausgezeichnet, mit der sich Keime der kritischen Größe bilden ( $J_s = J_{N_c}$ ) und hängt bei homogener Keimbildung folgendermaßen von der Temperatur  $T$  ab [17]:

$$J_s = \gamma \nu \frac{(36\pi N_c)^{\frac{1}{3}}}{V_m} \sqrt{\frac{\Delta G_c}{3N_c^2 \pi k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta G_c + g^*}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

In Gleichung (2.1) gehen folgende Parameter ein: der Geometriefaktor  $\gamma \approx 1$ , die Debye-Frequenz  $\nu$  (Abschätzung für die Anzahl der Anläufe, die ein Si-Atom für das Verlassen oder Anlagern an einen Keim pro Zeiteinheit macht), das Atomvolumen  $V_m$  (für Si  $V_m = 12 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), die Anzahl an Atomen und die Energie des kritischen Keims  $N_c$  bzw.  $\Delta G_c$ , die Aktivierungsenergie für das Anlagern eines Atoms an den Keim  $g^*$  und die Boltzmannkonstante  $k_B$ . Mit der Annahme kugelförmiger Keime schätzt man im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie  $N_c$  und  $\Delta G_c$  zu  $N_c = 32/3 \pi V_m^2 (\sigma/\Delta g)^3$  und  $\Delta G_c = 1/2 N_c \Delta g$  ab [8]. Die Debye-Frequenz berechnet sich aus der Debye-Geschwindigkeit  $v_D$  und der Gitterkonstanten  $a_0$  über  $\nu = \sqrt[3]{3/(4\pi)} v_D a_0^{-1}$ , wobei  $v_D$  maßgeblich durch die transversale Schallgeschwindigkeit in Silicium  $v_t$  bestimmt wird ( $v_D = 3v_t/2$ ) [18].

Haben sich überkritische Keime gebildet, können diese wachsen, d.h. die Phasengrenze bewegt sich. Einfluss auf die Bewegung der Phasengrenze beim Kristallisieren von Silicium haben verschiedene Faktoren:

1. die treibende Kraft
2. die kinetischen Bedingungen
3. die Wärmeleitung

Die treibende Kraft liegt in Form des Unterschieds der Freien Enthalpie der beteiligten Phasen vor. Abbildung 2-1b zeigt den Unterschied der Freien Enthalpie  $\Delta g$  der amorphen und flüssigen Phase in Bezug zur kristallinen. Daraus ist ersichtlich, dass die treibende Kraft mit abnehmender Temperatur zunimmt. Bei sehr niedrigen Temperaturen wird dennoch keine Phasenumwandlung stattfinden, da für das Kristallisieren thermisch aktivierte Platzwechsel der Atome (Kinetik der Phasenumwandlung) notwendig sind. Beim Kristallisieren wird außerdem latente Wärme frei, die von der Phasengrenze durch Wärmeleitung abgeführt (oder beim Schmelzen herangeschafft) werden muss. Die Wachstumsrate  $v$ , mit der sich die Phasengrenze bewegt, kann mit der Jackson-Chalmers-Gleichung bestimmt werden [19]

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{g^*}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta g}{k_B T}\right)\right]. \quad (2.2)$$

Der Vorfaktor kann mit  $v_0 = a_0 \gamma v$  abgeschätzt werden.

Die Gesamtkinetik der Phasenumwandlung wird durch das Zusammenspiel von Keimbildung und Wachstum bestimmt. Beachtet werden muss, dass Gleichung (2.1) die stationäre Keimbildungsrate angibt, die sich erst nach einer Anlaufzeit (oft auch Keimverzögerungszeit genannt) einstellt. Eine näherungsweise Lösung des instationären Problems wurde von Kashchiev gegeben [20]. Mit einem einfachen Ansatz kann man im Rahmen der Avrami-Mehl-Theorie den Anteil des bereits kristallisierten Siliciums  $X$  bestimmen [21]

$$X(t) = \begin{cases} 0, & t < \tau_j \\ 1 - \exp\left[-\left(\frac{t - \tau_j}{\tau_c}\right)^n\right], & t \geq \tau_j \end{cases} \quad (2.3)$$

wobei der Exponent zwischen  $n = 3$  bei rein zweidimensionalem Wachstum (Kristallitgröße  $\gg$  Schichtdicke) und  $n = 4$  bei rein dreidimensionalem Wachstum (Kristallitgröße  $\ll$  Schichtdicke) liegt. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass während einer Keimverzögerungszeit  $\tau_j$  die Keimbildungsrate vernachlässigbar ist und dann sprunghaft den stationären Wert  $J_s$  erreicht. Die stationäre Keimbildungs- und Wachstumsrate gehen in die charakteristische Kristallisationszeit über  $\tau_c \propto (J_s v^{n-1})^{-1/n}$  ein. Trotz dieser Vereinfachung wurde das Modell in vielen Studien genutzt, um Keimbildungs- und Wachstumsraten aus der zeitlichen Entwicklung von  $X$  zu extrahie-

ren [22-25]. Weiterführende Informationen zur klassischen Keimbildungstheorie geben Spinella et al., die sich intensiv mit der Festphasenkristallisation von Silicium beschäftigt haben [26].

### 2.1.2 Flüssigphasenkristallisation

Für die Flüssigphasenkristallisation muss das amorphe Silicium durch eine geeignete Heizquelle über den Schmelzpunkt  $T_M$  aufgeheizt werden. Nutzt man c-Si als Ausgangsmaterial, so liegt der Schmelzpunkt bei  $T_{M,c} = 1685$  K, a-Si schmilzt bereits bei geringeren Temperaturen ( $T_{M,a} = 1420$  K [27]). Beim Abkühlen unterhalb  $T_{M,c}$  wird die Siliciumschmelze metastabil. Dabei zeigt Abbildung 2-1b deutlich, dass schon bei geringer Unterkühlung unterhalb  $T_{M,c}$  die treibende Kraft groß wird.

Für das Erstarren von Silicium wurden die Keimbildungs- und Wachstumsrate nach den Gleichungen (2.1) und (2.2) in Abbildung 2-2 dargestellt. Die zur Berechnung notwendigen Materialdaten von Silicium können der Tabelle 2-1 entnommen werden. Der Unterschied der Freien Enthalpie zwischen den beiden Phasen c-Si/l-Si wurde wie in Abbildung 2-1b aus der latenten Wärme  $\Delta H$  bei  $T_{M,c}$  mit

$$\Delta g = \Delta H(1 - T/T_{M,c}) \quad (2.4)$$

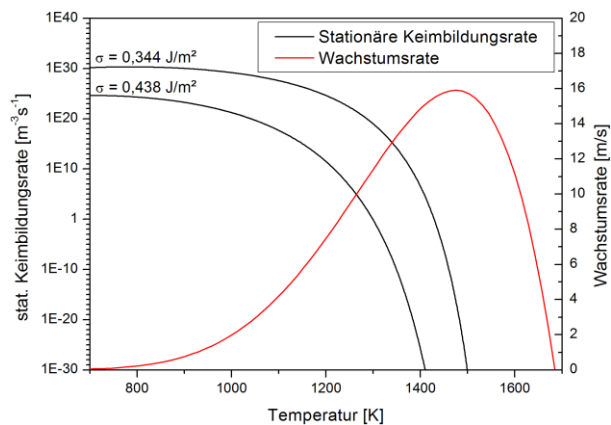
abgeschätzt.

*Tabelle 2-1 Materialparameter zur Bestimmung der stationären Keimbildungs- und Wachstumsrate beim Kristallisieren von Silicium nach den Gleichungen (2.1) und (2.2).*

Ausgangsphase	l-Si		a-Si	
Latente Wärme $\Delta H$ (kJ/mol)	50,5	[27]	11,9	[27]
Aktivierungsenergie $g^*$ (eV)	0,78	[28]	2,7	[29]
Vorfaktor $v_0$ (m/s)	$1,8 \cdot 10^4$ (c $\leftrightarrow$ l)	[28]	$3,2 \cdot 10^8$	[29]
	$8,1 \cdot 10^4$ (a $\leftrightarrow$ l)	[28]		
Grenzflächenspannung $\sigma$ (J/m <sup>2</sup> )	0,344	[30]	0,231	[26]
	0,438	[31]	0,480	[32]

Die Keimbildungsrate erstreckt sich bei Variation der Temperatur mit den gewählten Materialparametern über viele Größenordnungen. Man erkennt auch den starken Einfluss der Grenzflächenspannung, die in dritter Potenz im Exponenten der Exponentialfunktion von Gleichung (2.1) vorkommt. Dieser Parameter kann nicht direkt gemessen werden, so dass die Literaturwerte zwischen 0,344 J/m<sup>2</sup> und 0,438 J/m<sup>2</sup> liegen. Allerdings kann selbst mit dem kleinsten Wert der Grenzflächenspannung  $J_s$  bis zu einer Unterkühlung von 200 K vernachlässigt werden. Demgegenüber hat die Wachstumsrate bei

ähnlicher Unterkühlung ihr Maximum. Während für geringere Unterkühlung die treibende Kraft die Wachstumsrate limitiert, besitzen die Atome für größere Unterkühlungen nicht mehr genügend Mobilität. Unter 700 K ist die Kinetik der Phasenumwandlung soweit eingefroren, dass quasi kein Wachstum mehr stattfindet. Beim Erstarren einer Schmelze kann die Keimverzögerungszeit für die meisten Anwendungen vernachlässigt werden, da bis mehrere hundert Kelvin unter  $T_{M,c}$  die Keimverzögerungszeit im Bereich von Pikosekunden liegt [8].



*Abbildung 2-2 Stationäre Keimbildungs- und Wachstumsrate in Abhängigkeit der Temperatur - berechnet nach den Gleichungen (2.1) und (2.2) mit den Parametern aus Tabelle 2-1.*

Die Kristallisation von Silicium über einen Flüssigphasenprozess ist ein typisches Anwendungsfeld für Laser [8,33-39]. Oftmals wird zu diesem Zweck a-Si geringer Schichtdicke auf ein geeignetes Substrat abgeschieden und mit Lasern hoher Leistung bestrahlt. Anhand der Abbildung 2-2 können die resultierenden Kristallstrukturen diskutiert werden. Benutzt man gepulste Laser wie den Excimerlaser, so liegen die Pulse typischerweise im Nanosekunden-Bereich. Die Dauer des Schmelzprozesses sowie der Abkühlung bewegt sich im gleichen Zeitregime, so dass sehr hohe Abkühlraten bis zu  $10^{10}$  K/s erreicht werden [36,38]. Somit verlässt man schnell den Bereich maximaler Wachstumsrate und die Keimbildung erreicht hohe Werte. Es entstehen viele Kristallite, die verhältnismäßig langsam wachsen. Folglich erreichen die Kristallite durch die gepulste Laserstrahlung nur geringe Größe bis einige hundert Nanometer im Durchmesser [35,39].

Geht man hingegen zu kontinuierlich emittierenden CW-Lasern über, kann man durch das Abrastern einer Probe große Kristallite erzeugen, deren laterale Ausdehnung die Schichtdicke um Größenordnungen übersteigt. Entscheidend sind dabei die Fahrgeschwindigkeit des Lasers, die absorbierte Leistung und die Wärmeleitfähigkeit des Substrates. Hält man die Unterkühlung beim Erstarren des Siliciums gering, können nach Abbildung 2-2 große Wachstumsraten bei geringer Keimbildungsrate realisiert werden. So erstrecken sich bei Anwendung von CW-Lasern die Kristallite lateral teilweise über mehrere hundert Mikrometer bei Schichtdicken im 100-Nanometer-Bereich [8,33,37]. Mit zunehmender Schmelzdauer müssen allerdings auch passende Substrate gefunden werden, deren Ausdehnungskoeffizient an den von c-Si angepasst ist und die der thermischen Belastung widerstehen [34].

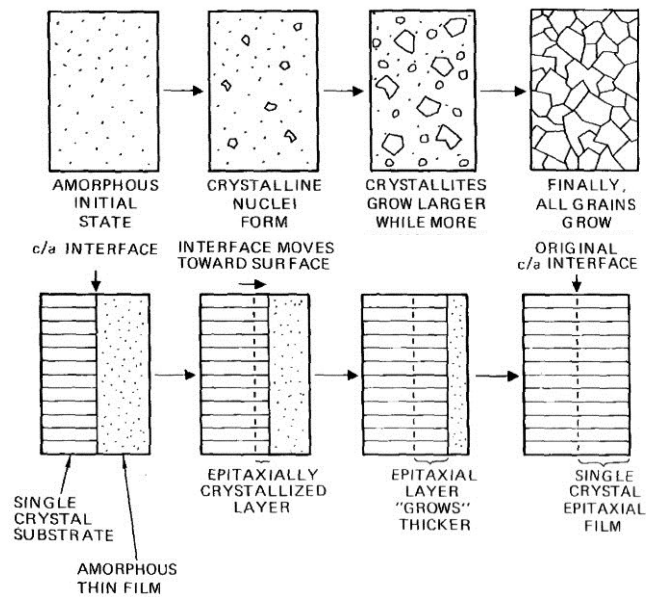


Abbildung 2-3 Schema für die Festphasenkristallisation von Silicium Oben: ohne Keimschicht (SPC). Unten: mit Keimschicht (SPE) [40].

### 2.1.3 Festphasenkristallisation

Bei der Festphasenkristallisation von Silicium (SPC – „Solid Phase Crystallization“) bildet sich kristallines Silicium direkt aus der amorphen Ausgangsphase. Einen Überblick über diesen Prozess gewinnt man durch die Arbeit von Olson und Roth sowie Spinella et al. [26,29]. Die Erkenntnisse zu SPC und im Speziellen zur Festphasenepitaxie (SPE – „Solid Phase Epitaxy“) werden im folgenden Abschnitt kurz wiedergegeben.

In Abbildung 2-3 sind zwei Schemata abgebildet, die den Unterschied zwischen SPC und SPE verdeutlichen sollen. Beim SPC-Prozess liegt anfangs nur a-Si vor. Da amorphes Silicium bei Standardbedingungen eine metastabile Phase darstellt, existiert, wie in Abbildung 2-1b gezeigt, stets eine treibende Kraft. Typischerweise nutzt man Temperaturen ab 500 °C, damit die zur Kristallisation notwendigen Platzwechsel in angemessener Zeit ablaufen. Die Kristallisation vollzieht sich durch ein Zusammenspiel von Keimbildung und Wachstum der gebildeten Keime.

Da in dieser Arbeit die Festphasenepitaxie eine entscheidende Rolle spielt, wird auf dieses Thema detaillierter eingegangen. Wie in Abbildung 2-3 unten angedeutet, benötigt man für Festphasenepitaxie den direkten Kontakt von a-Si mit einer kristallinen Keimschicht. Dementsprechend muss bei SPE keine Keimbildung stattfinden, um die Kristallisation durchzuführen. Genau genommen soll bei SPE überhaupt keine Keimbildung stattfinden, da die Kristallstruktur der Keimschicht auf das a-Si übertragen werden soll.

Man nutzt bei SPE die Keimverzögerungszeit aus, die letztlich den zeitlichen Rahmen für den Epitaxieprozess vorgibt. Die Keimverzögerungszeit ist ein Parameter, der nicht nur stark von der Temperatur [41,42], sondern auch von den Abscheidebedingungen des

a-Si und der Rauheit der Grenzfläche a-Si/Substrat abhängt [25]. In Abbildung 2-4 ist die Keimverzögerungszeit als Funktion der Kristallisationstemperatur nach Tao et al. aufgetragen [42]. Die Keimverzögerung ist thermisch aktiviert und zeigt für verschiedene Depositionsarten wie der Elektronenstrahlverdampfung (EBE – „Electron Beam Evaporation“) oder der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD – „Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition“) unterschiedliche Aktivierungsenergien. Der Studie zur Folge liegt bei 600 °C die Keimverzögerungszeit bei etwa  $\tau_i = 300$  min. Olson und Roth stellten in ihrer Arbeit fest, dass die Keimbildung bei Experimenten zur Festphasenepitaxie von 200 nm a-Si auf (100)-Siliciumwafern erst bei hohen Temperaturen über 1300 °C die Epitaxiefront stört [29].

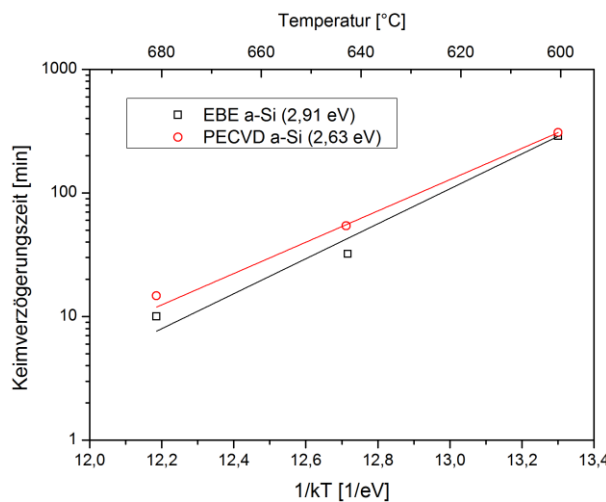


Abbildung 2-4 Änderung der Keimverzögerungszeit mit der Temperatur. Angegeben ist die Aktivierungsenergie für a-Si aus EBE- und PECVD-Deposition [42].

Die Kristallisation wird folglich allein durch Gleichung (2.2) beschrieben. Nach Abbildung 2-1b liegt  $\Delta g$  im interessierenden Temperaturbereich zwischen 800...1000 K bei etwa 0,1 eV. Der zweite Exponentialterm in Gleichung (2.2) hat somit wegen  $\Delta g \ll g^*$  nur geringen Einfluss auf die Wachstumsrate, weswegen häufig eine einfache Arrheniusabhängigkeit für die Wachstumsrate benutzt wird:

$$v_G = v_0 \exp\left(-\frac{g^*}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Olson und Roth konnten zeigen, dass Gleichung (2.5) die experimentell bestimmten Wachstumsraten über einen sehr großen Temperaturbereich (500...1300 °C) sehr gut beschreiben kann [40]. Neben der Temperatur gibt es weitere Einflussfaktoren auf die Wachstumsrate, die im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

**Kristallorientierung** Die Kristallorientierung der kristallinen Phase hat wesentlichen Einfluss auf die Wachstumsrate. Für ausgewählte Orientierungen kann hier ein Unterschied entsprechend  $v_{G,(100)} : v_{G,(110)} : v_{G,(111)} = 25 : 10 : 1$  festgestellt werden [43]. Ferner weisen alle Kristallorientierungen im betrachteten Temperaturbereich dieselbe Aktivierungsenergie auf. Aus diesem Grund postulierten Csepregi et al. [43], dass für jede Orientierung derselbe Wachstumsmechanismus vorliegen muss. Mithin setzt sich

die Grenzschicht zwischen a-Si und c-Si aus  $\{111\}$ -Facetten zusammen (Terrassen in  $\{111\}$ -Richtung), die durch  $\langle 110 \rangle$ -orientierte Kanten verbunden sind (Abbildung 2-5a). Der Kristallisationsprozess vollzieht sich dann durch Aufbrechen bestehender Bindungen im a-Si und Neuordnung der Atome entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Kanten. Da die Anzahl von  $\langle 110 \rangle$ -Kanten an  $\{111\}$ -Terrassen stark von der Kristallorientierung abhängt, kann man mit dieser Beschreibung qualitativ die Abhängigkeit, wie sie in Abbildung 2-5b dargestellt ist, erklären. Genau genommen folgt aus dem Wachstumsmodell, dass bei einem  $(111)$ -Substrat, entgegen den Beobachtungen, kein Wachstum zu erwarten ist. Diese Diskrepanz wird durch die Bildung von Zwillingskristalliten, die zu einer Änderung der Kristallorientierung führen, erklärt [43].

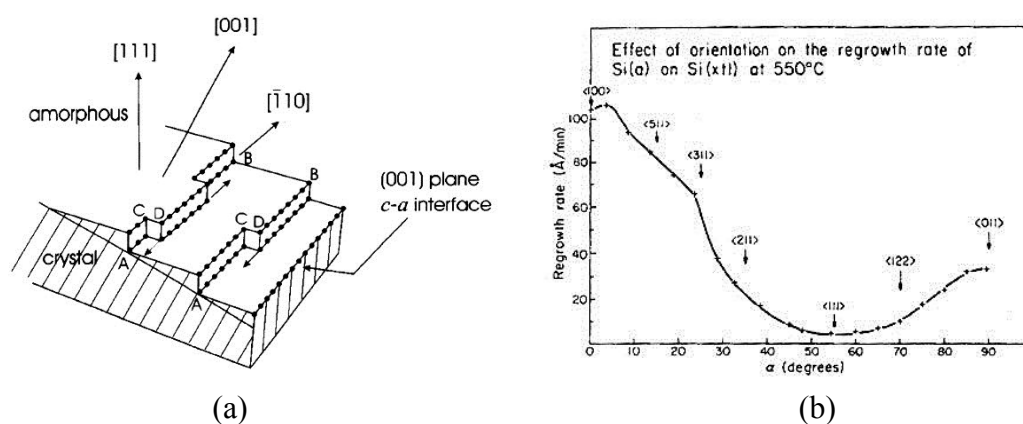


Abbildung 2-5 Orientierungsabhängiges Wachstum bei SPE. (a) Schematische Darstellung des Wachstumsmechanismus [26]. (b) Wachstumsrate in Abhängigkeit der Abweichung von der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung  $\alpha$  [43].

**Fremdatome** Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor sind Verunreinigungen im a-Si. Durch das kontrollierte Einbringen von Fremdatomen mit Hilfe von Ionenimplantation konnte gezeigt werden, dass Dotanten das Wachstum um bis zu zwei Größenordnungen beschleunigen. Ein merklicher Effekt tritt allerdings erst ab einer Konzentration von  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  auf [29]. Kontaminationen wie Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff oder Fluor führen hingegen zu einer Verringerung der Wachstumsrate und können sogar zum Stillstand der Phasenfront führen [29,44]. Ein Anteil von  $2,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  Sauerstoff oder Stickstoff führt demnach schon zu einer Verringerung der Wachstumsrate um eine Größenordnung [44].

**Grenzschichtkontamination** Nach Amorphisierung durch Ionenimplantation ist die Grenzfläche zwischen a-Si und c-Si atomar rein. Beim Abscheiden von a-Si auf c-Si, z.B. durch Elektronenstrahlverdampfung, besteht hingegen die Notwendigkeit, die c-Si Oberfläche vor der Deposition von Verunreinigungen zu befreien. Studien belegen, dass die Reduzierung der Sauerstoff-Konzentration auf der Substratoberfläche von  $3,6 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  auf  $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  von der Unterbindung bis zur erfolgreichen Festphasenepitaxie mit einer Wachstumsrate ähnlich der bei der Ionenimplantation führt [45]. Häufige Kontaminationen an der Oberfläche von Silicium sind neben Sauerstoff auch

Kohlenstoff und Stickstoff [46]. Typische Reinigungsverfahren verbinden eine nass-chemische Behandlung direkt vor der Beladung der Vakuumanlage mit einem in situ-Prozess innerhalb der Anlage, der beispielsweise aus einem Hochtemperaturschritt oder reaktivem Ionenätzen bestehen kann [46,47].

## 2.2 Kristalline Silicium-Dünnschichtsolarzellen

Da die Festphasenepitaxie im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von Solarzellen benutzt wird, umfasst der zweite Teil des Kapitels die physikalischen Grundlagen der Solarzelle. Den Abschluss des Kapitels bildet ein Abschnitt zum Stand der Technik bei der Herstellung polykristalliner Silicium-Dünnschichtsolarzellen.

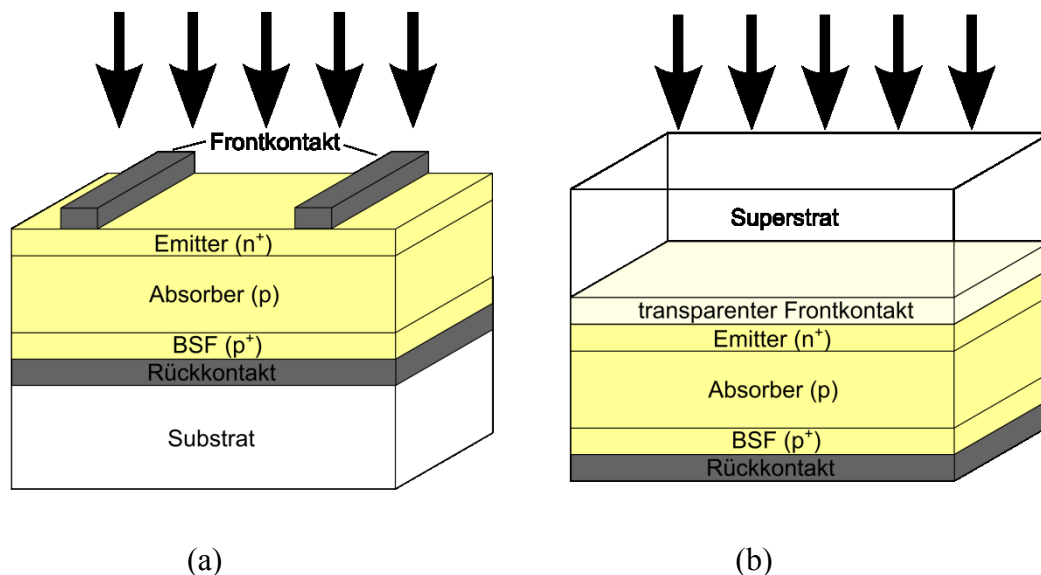


Abbildung 2-6 Typischer Aufbau einer kristallinen Silicium Dünnschichtsolarzelle mit  $pn$ -Übergang (a) in Substratkonfiguration und (b) in Superstratkonfiguration. Beleuchtung jeweils von oben.

### 2.2.1 Aufbau und Funktionsweise

Prinzipiell sind Solarzellen großflächige Dioden, die Photonen absorbieren und deren aufgenommene Energie in Form von elektrischer Leistung abgegeben wird. Im einfachsten Fall sind kristalline Silicium-Dünnschichtsolarzellen aufgebaut wie in Abbildung 2-6 dargestellt. Der Großteil des Lichts wird im etwa  $2 \dots 10 \mu\text{m}$  dicken Absorber absorbiert, der im gegebenen Beispiel schwach  $p$ -dotiert ist ( $N_A \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Um eine Diode zu bilden, muss ein  $n$ -dotierter Bereich angrenzen, der mindestens eine Größenordnung dünner und mehrere Größenordnungen höher dotiert ist ( $N_D \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Häufig werden  $pn$ -Übergänge verwendet, aber auch Heteroübergänge mit amorphem Silicium finden mehr und mehr Beachtung [48,49]. Ferner werden Kontakte an Vorder- und Rückseite benötigt, um den generierten Strom abzuführen. Mittlerweile wird standardmäßig ein hoch dotiertes BSF („Back Surface Field“) zwischen Rückkontakt und Absorber einge-



fügt, das zur Verringerung des Kontaktwiderstandes und zur Reduktion der Grenzflächenrekombination dient [50]. In Substratkonfiguration erfolgt die Bestrahlung von der vom Substrat abgewandten Seite (Abbildung 2-6a), wohingegen in der Superstratkonfiguration die Beleuchtung durch das Glas erfolgt (Abbildung 2-6b). Dementsprechend benötigt man als Frontkontakt einen transparenten Leiter, der durch transparente leitfähige Oxide (TCO – „Transparent Conductive Oxide“) gegeben ist. Häufig werden zur Erhöhung der Absorption die Substrate strukturiert („Light trapping“).

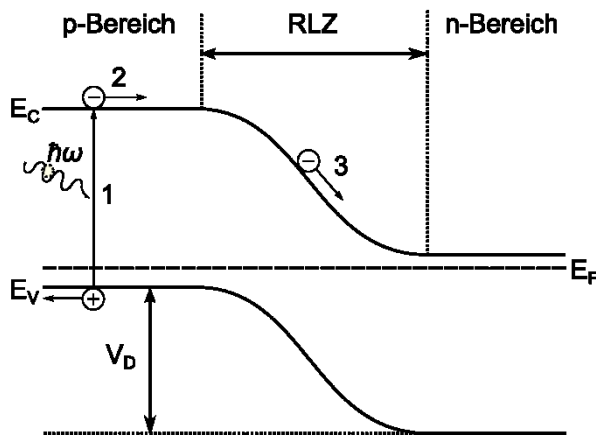


Abbildung 2-7 Bänderschema einer Solarzelle mit pn-Übergang.

Die Funktionsweise einer Solarzelle ist im Bänderschema der Abbildung 2-7 verdeutlicht. Aufgrund der unterschiedlichen Dotierungen im Emitter und Absorber liegt das Fermi-niveau  $E_F$  im n-Bereich nah an der Leitungsbandkante  $E_C$  und im Absorber nah an der Valenzbandkante  $E_V$ . Das bedeutet zudem, dass die Konzentrationen an Elektronen  $n$  und Löchern  $p$  sich in beiden Regionen stark unterscheiden. Auf Grund des Konzentrationsunterschiedes kommt es zur Diffusion von frei beweglichen Elektronen vom n-Gebiet in das p-Gebiet, wo sie mit den Löchern rekombinieren. In entgegengesetzter Richtung gilt Gleiches für die Löcher. Als Folge der zurück bleibenden ionisierten Atomrümpfe der Dotanten baut sich ein elektrisches Feld  $\vec{E}$  auf, das dem Diffusionsstrom entgegenwirkt. Im Gleichgewicht müssen alle Ströme verschwinden, so dass für den resultierenden Strom  $\vec{j}_n$  für Elektronen

$$\vec{j}_n = D_n e \nabla n + n \mu_n \vec{E} = 0 \quad (2.6)$$

gilt [51].  $D_n$  ist der Diffusionskoeffizient für Elektronen,  $\mu_n$  die Elektronenbeweglichkeit und  $e$  die Elementarladung. Eine ähnliche Bilanz kann auch für die Löcher aufgestellt werden.

Der Bereich des Halbleiters, in dem das elektrische Feld wirkt, wird Raumladungszone (RLZ) genannt und ist verarmt an freien Ladungsträgern. Das Diffusionspotential  $V_D$  wird maßgeblich durch den Unterschied der Fermi-niveaus im n- und p-Gebiet bestimmt und hängt somit von der Dotierung beider Seiten ab. Fällt nun Licht auf den Halbleiter, laufen folgende Prozesse ab (in Abbildung 2-7 dargestellt):

1. Absorption eines Photons generiert ein frei bewegliches Elektronen-Loch-Paar
2. Elektron und Loch diffundieren im neutralen Bereich des Halbleiters bis sie rekombinieren (an Defekten oder anderen Ladungsträgern) oder die Raumladungszone erreichen
3. gelangen die Ladungsträger in die Raumladungszone, werden sie durch das elektrische Feld beschleunigt (Elektronen zum n-, Löcher zum p-Gebiet) und können über die Kontakte abgeführt werden.

Will man die Ladungsträgerverteilung exakt berechnen, muss neben Gleichung (2.6) ebenso die Poisson-Gleichung erfüllt sein,

$$\Delta\phi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (2.7)$$

die das elektrische Potential  $\phi$  mit der Ladungsträgerkonzentration  $\rho_e$  (Summe aus frei beweglichen und ortsfesten Ladungen) verknüpft. Weiterhin gehen in Gleichung (2.7) die elektrische Feldkonstante  $\varepsilon_0$  und die Dielektrizitätszahl  $\varepsilon$  ein. Die zeitliche Entwicklung der Ladungsträgerkonzentration wird für die Elektronen durch die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_e - \frac{n - n_0}{\tau_n} - \nabla \vec{j}_n \quad (2.8)$$

bestimmt, wobei  $G_e$  die Generationsrate,  $n_0$  die Elektronendichte im Gleichgewicht und  $\tau_n$  die Lebensdauer der Elektronen ist [52]. Eine ähnliche Beziehung gilt auch für die Löcher. An den Grenzflächen des Halbleiters muss zusätzlich noch die Randbedingung

$$\vec{n} \vec{j}_n = (n - n_0)S \quad (2.9)$$

gelten, in die der Normalenvektor der Grenzfläche  $\vec{n}$  und die Oberflächenrekombinationsrate  $S$  eingehen [52]. Um Lösungen für die Gleichungen (2.6)-(2.9) für praktisch relevante Fälle wie einen pn-Übergang zu bestimmen, nutzt man häufig numerische Simulationen und setzt dazu Programme wie PC1D [53] oder Afors-Het [54] ein, die das gekoppelte Differentialgleichungssystem eindimensional lösen.

### 2.2.2 Die Rolle der Diffusionslänge

Die Güte einer Solarzelle wird durch den Wirkungsgrad  $\eta$  bestimmt. Der einfachste Weg den Wirkungsgrad zu extrahieren, ist die Aufnahme einer Strom-Spannungskennlinie (IV-Kennlinie) unter Normbeleuchtung AM1.5<sup>1</sup>, womit die maximale Ausgangsleistung bestimmt werden kann. Die IV-Kennlinie einer beleuchteten Diode kann im einfachsten Fall durch

---

<sup>1</sup> Die normierte Beleuchtung AM1.5 entspricht der Beleuchtung mit 1 kW/m<sup>2</sup> und einem der Sonne angepassten Spektrum bei 48° Zenitdistanz.

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{eU}{k_B T}\right) - 1 \right] - I_{SC} \quad (2.10)$$

beschrieben werden [51]. Ohne Beleuchtung fällt der Kurzschlussstrom  $I_{SC}$  weg und man erhält die klassische IV-Kennlinie einer Diode mit dem Sperrsättigungsstrom  $I_0$ . Um die abgegebene Leistung zu maximieren, gilt es den Kurzschlussstrom  $I_{SC} = I(U = 0)$  und die Leerlaufspannung  $V_{OC}$  mit  $I(U = V_{OC}) = 0$  zu maximieren, da beide Werte die obere Grenze für Strom und Spannung am Punkt der maximalen Ausgangsleistung sind.

Beide Werte hängen wiederum entscheidend von der Diffusionslänge  $L$  der Minoritätsladungsträger im Absorber ab (im p-Absorber sind Elektronen die Minoritäten). Die Diffusionslänge der Elektronen wird über  $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$  definiert und kann als die durchschnittliche Länge interpretiert werden, die ein Ladungsträger im Halbleiter diffundieren kann bevor er rekombiniert. Während der Einfluss von  $L$  auf  $I_{SC}$  unmittelbar anhand der Funktionsweise der Solarzelle klar wird, ist der Einfluss auf  $V_{OC}$  nicht offensichtlich. Aus Gleichung (2.10) folgt für die Leerlaufspannung

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{I_{SC}}{I_0} + 1\right). \quad (2.11)$$

Somit findet sich die  $L$ -Abhängigkeit von  $I_{SC}$  in Gleichung (2.11) wieder. Außerdem hängt  $I_0$  im Rahmen des Eindiodenmodells bei einem pn-Übergang nach Shockley auch von  $L$  ab [55]:

$$I_0 = e n_i^2 \left( \frac{D_p}{N_D L_p} + \frac{D_n}{N_A L_n} \right). \quad (2.12)$$

In Gleichung (2.12) sind jeweils die Minoritätsladungsträger in den neutralen Bereichen der Solarzelle entscheidend. Bei einem asymmetrischen pn-Übergang wie in Abbildung 2-6 vereinfacht sich Gleichung (2.12) wegen  $N_A \ll N_D$  zu

$$I_0 \approx e n_i^2 \left( \frac{D_n}{N_A L_n} \right). \quad (2.13)$$

Somit muss die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger im Absorber möglichst maximiert werden, um hohe Wirkungsgrade zu erzielen.

Da Silicium ein indirekter Halbleiter ist, kann strahlende Rekombination vernachlässigt werden. Die Defektrekombination dominiert bei Silicium basierten Solarzellen, so dass die Dichte an Kristalldefekten und Verunreinigungen im Absorber möglichst gering gehalten werden müssen. In polykristallinen Halbleitern ist die Rekombination an Korngrenzen unvermeidlich. Für polykristalline Halbleiter haben Brendel und Rau ein Modell entwickelt, wonach sich in kolumnar gewachsenen Kristalliten quadratischer Grundfläche (Kantenlänge  $a$ ) die Diffusionslänge zu

$$L_{n,\text{poly}} = \frac{L_n}{\sqrt{1 + \frac{2S_{\text{GB}}L_n^2}{D_n a}}} \quad (2.14)$$

im Vergleich zur Diffusionslänge ohne Korngrenzen  $L_n$  reduziert [56].  $S_{\text{GB}}$  gibt die Rekombinationsgeschwindigkeit an den Korngrenzen an. Nach Gleichung (2.14) erreicht man ein großes  $L_{n,\text{poly}}$ , indem die Kristallitgröße maximiert und die Rekombinationsrate an den Korngrenzen minimiert wird.

### 2.2.3 Herstellung polykristalliner Silicium-Dünnschichtsolarzellen

Polykristalline Silicium-Dünnschichtsolarzellen werden schon mehr als eine Dekade erforscht und wegen ihrer Vorteile gegenüber anderen Dünnschichttechnologien beworben. Eine aktuelle Übersicht über den Stand der Forschung gewinnt man durch Becker et al. [57].

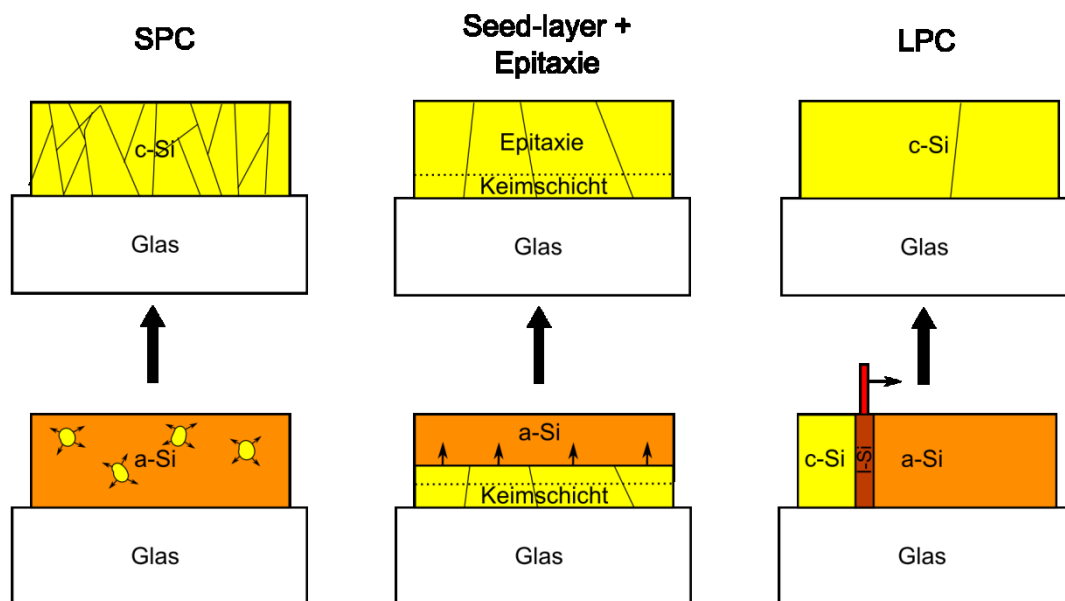


Abbildung 2-8 Schematische Darstellung der vorgestellten Kristallisationsarten zur Herstellung polykristalliner Silicium-Dünnschichtsolarzellen.

Eine grobe Einteilung der Technologien zur Herstellung von polykristallinen Silicium-Dünnschichtsolarzellen kann anhand der maximalen Temperaturbelastung bei der Herstellung vorgenommen werden, die entscheidend die Wahl des Substrates beeinflusst [58]. So gibt es einen Niedrigtemperaturzweig mit Abscheidetemperaturen bis 450 °C. Das Silicium entsteht bei so niedrigen Abscheidetemperaturen mikromorph oder wird als Tandemsolarzelle weiterverarbeitet (a-Si/ $\mu$ c-Si). Hier können Kunststoffe oder günstige Gläser als Substrat verwendet werden. Im Hochtemperaturbereich kommen eher kostenintensive Siliciumwafer, Keramiken oder Metalle zum Einsatz, da Temperaturen weit über 700 °C Anwendung finden. Im intermediären Temperaturbereich zwischen

450...700 °C werden hauptsächlich temperaturbeständige Gläser als Substrate benutzt, vorzugsweise Borosilikatgläser. Da man das Thema dieser Arbeit dem intermediären Regime zuordnen kann, werden hierzu die wichtigsten Forschungsergebnisse kurz dargestellt. Dazu gehören kristalline Silicium-Dünnschichtsolarzellen auf Basis von SPC [42,59-67], auf Basis des „Seed-Layer“-Konzeptes, d.h. mit epitaktischer Verdickung von Keimschichten [4,7,9-14,68-71] und auf Basis eines Flüssigphasenprozesses (LPC – „Liquid Phase Crystallization“) [48,72-76]. Die drei Kristallisationsarten zur Herstellung der kristallinen Absorber sind in Abbildung 2-8 schematisch dargestellt.

**SPC** Für die SPC-Solarzellen wird a-Si mit einer geeigneten Depositionstechnik (meist PECVD, aber auch EBE) direkt auf ein Glassubstrat abgeschieden. Die Dotierung für Absorber, Emitter und BSF erfolgt bereits während der Abscheidung. Danach wird das komplette System bei glasverträglichen Temperaturen (ca. 600 °C) kristallisiert. Da die Festphasenkristallisation durch Keimbildung und Wachstum abläuft, liegen die Kristallitgrößen nur zwischen 1...3 µm [57]. Die Materialqualität des c-Si ist nicht besonderes hoch, so bestimmen neben den Korngrenzen auch hohe Versetzungsdichten bis zu  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  die Rekombination [59,62-64,66,67]. Nach der Kristallisation sind Optimierungsverfahren wegen der geringen Materialqualität unabdingbar. Schnelles thermisches Ausheilen (RTA – „Rapid Thermal Annealing“) und Wasserstoffpassivierung werden standardmäßig eingesetzt [59,61,64,77-79]. Der RTA-Prozess wird zum Aktivieren von Dotanten und Ausheilen von Defekten angewandt. Die Wasserstoffpassivierung dient der Absättigung von offenen Bindungen an Defekten durch atomaren Wasserstoff, indem die Solarzellen einem Wasserstoffplasma ausgesetzt werden. Die SPC-Solarzelle ist der einzige hier näher vorgestellte Typ, der bereits industriell hergestellt wurde. Die Firma CSG Solar (früher Pacific Solar) konnte einen Wirkungsgrad von 10,4% auf Minimodulgröße (ca. 100 cm<sup>2</sup>) erreichen ( $V_{OC}$  bis 495 mV), bevor die Produktion eingestellt werden musste [6]. Dank des guten „Light trappings“ genügte eine Schichtdicke von 2 µm. Ein Versuch die langwierige PECVD-Abscheidung des a-Si durch einen EBE-Prozess zu ersetzen, resultierte in einem maximalen Wirkungsgrad von 7,4% [80].

**Seed-Layer-Konzept** Beim Seed-Layer-Konzept ist der Grundgedanke, die Korngröße, die bei SPC im Bereich der Schichtdicke liegt, durch geeignete Kristallisationstechniken zu vergrößern. Damit einhergehend soll sich die effektive Diffusionslänge, wie in Gleichung (2.14) angegeben, vergrößern. Dafür werden dünne Keimschichten (Schichtdicke wenige 100 nm) erzeugt, die epitaktisch verdickt werden. Zur Keimschichtherstellung werden zwei Wege verfolgt: die Kristallisation durch aluminiuminduzierte Festphasenkristallisation (AIC – „Aluminum Induced Crystallization“) [4,81-83] und die Laserkristallisation [8,33,37]. Durch die metallinduzierte Kristallisation des AIC-Verfahrens entstehen bei unter 500 °C Kristallite im Bereich von 1...100 µm. Der Großteil der Kristallite besitzt eine  $\langle 100 \rangle$ -Kristallorientierung in Richtung der Oberflächennormalen. Für viele Epitaxieprozesse ist diese Kristallorientierung

wegen defektarmer Kristallisation von Vorteil [12,84,85]. Nach der Kristallisation weisen die Schichten eine hohe p-Dotierung auf.

Bei der Laserkristallisation werden vorzugsweise kontinuierlich emittierende Laser über dünne a-Si Schichten geführt und das Silicium wenige Millisekunden geschmolzen. Beim Abkühlen entstehen große, mehrere hundert Mikrometer lange, defektarme Kristallite [33,37]. Die thermische Belastung für das Glassubstrat bleibt wegen der kurzen Schmelzzeit gering, dennoch muss man durch geeignete Pufferschichten zwischen Glas und dem a-Si das Aufreißen der Schichten (z.B. durch Entnetzung) verhindern. Außerdem dienen die Pufferschichten als Diffusionsbarriere gegen Kontaminationen vom Glassubstrat.

Um eine Solarzelle herzustellen, müssen die dünnen Keimschichten epitaktisch verdickt werden. Die Verdickung von AIC-Keimschichten wurde bisher durch epitaktische Siliciumabscheidung mit einer EBE bei  $T \approx 600^\circ\text{C}$  [7,9,69,71] oder durch SPE von a-Si [10-12] vorgenommen. Die epitaktische Verdickung laserkristallisierter Keimschichten erfolgte meist durch das LLC-Verfahren („Layered Laser Crystallization“) [13,14], bei dem a-Si während der Abscheidung durch wiederholten Excimerlaserbeschuss aufschmilzt und epitaktisch an bereits kristallisiertes Material anwächst. Untersuchungen zur Festphasenkristallisation auf laserkristallisierten Keimschichten, wie es in dieser Arbeit untersucht werden soll, sind bisher rar [68,70]. Ähnlich der SPC-Technologie müssen beim Seed-Layer-Verfahren RTA-Prozess und Wasserstoffpassivierung angewandt werden.

Die Wirkungsgrade liegen für Solarzellen nach dem Seed-Layer-Konzept im intermediären Bereich bei maximal 5,2%. Für Solarzellen mit AIC-Keimschichten (und einem Hochtemperatur Epitaxieprozess) konnten van Gestel et al. durch Variation der Korngröße zeigen, dass der limitierende Faktor Defekte innerhalb der Kristallite sind [15].

**LPC** Die jüngste Forschungsrichtung beschäftigt sich im Rahmen der polykristallinen Dünnschichtsolarzellen mit Absorbern, die durch einen Flüssigphasen-Kristallisationsprozess hergestellt werden. Dafür werden verhältnismäßig dicke a-Si Schichten (5...10  $\mu\text{m}$ ) mittels EBE auf Glassubstraten abgeschieden. Die Kristallisation erfolgt danach, ähnlich wie bei der Keimschichtherstellung mit Lasern, durch das Schmelzen und Erstarren des Siliciums mit einem Elektronenstrahl [48,72,75] oder einem Diodenlaser [73,74,76]. Beide Heizquellen haben einen Linienfokus, so dass eine schnelle Kristallisation erfolgen kann. Dabei entstehen Kristallite, die mehrere Millimeter lang sein können und sehr gute Kristallqualität aufweisen [57]. Anschließend muss ein Emitter aufgebracht werden. Die Pufferschicht zwischen Glas und Silicium muss bei LPC-Solarzellen die Grenzfläche zum Silicium gut passivieren, da bisher kein Konzept zur Herstellung eines BSF vorliegt. Außerdem verursachen die großen thermischen Belastungen Spannungen, die sich durch ausgedehnte Risse im Silicium äußern können. Abgesehen davon ist die neue Technologie vielversprechend. Varlamov et al. konnten

nach kurzer Entwicklungszeit schon einen Wirkungsgrad von 11,7% bei einer Leerlaufspannung von 585 mV erreichen [76].

Tabelle 2-2 fasst die maximalen Kennzahlen ( $V_{OC}$ ,  $I_{SC}$  und  $\eta$ ) der oben vorgestellten Technologien zusammen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen laserkristallisierte Keimschichten mit SPE verdickt werden. Das LLC-Verfahren hat in der Vergangenheit gezeigt, dass mit den laserkristallisierten Keimschichten  $V_{OC} > 500$  mV erreicht werden kann. Ob mit der technologisch weniger anspruchsvollen Festphasenepitaxie ebenso gute Werte erzielt werden können, ist eine Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.

*Tabelle 2-2 Maximale Solarzellenkennwerte der oben vorgestellten Herstellungskonzepte. \* Pseudo-Effizienz abgeleitet aus Suns-Voc-Messung.*

Herstellung	$V_{OC}$ (mV)	$I_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	Quelle
<i>SPC-Prozess</i>				
Abscheidung PECVD	495	29,5	10,4	[6]
Abscheidung EBE	465	22,6	7,4	[80]
<i>Seed-Layer-Konzept</i>				
AIC + epitaktische EBE	407	11,9	3,2	[7]
AIC + SPE	452	13,6	4,2*	[10]
Laser-Kristallisation + LLC	534	13,0	5,2	[14]
<i>LPC-Prozess</i>				
E-Strahl-Kristallisation	577	18,4	7,8	[48]
Laser-Kristallisation	585	27,8	11,4	[76]

## 3 Experimentelles Vorgehen

Im folgenden Kapitel werden sowohl das experimentelle Vorgehen für die Herstellung der kristallinen Dünnschichten beschrieben als auch auf die Präparation von Mesa-Solarzellen eingegangen. Abschließend werden wichtige Aspekte einiger Analysemethoden kurz erläutert.

### 3.1 Herstellung der kristallinen Silicium-Dünnschichten

Die Präparation der dünnen kristallinen Siliciumschichten umfasst im Rahmen des „Seed-layer“-Verfahrens eine zweistufige Kristallisation von amorphem Silicium (a-Si). Zu Beginn werden das Substrat und die Anlage zur Abscheidung des a-Si genauer beschrieben, im Anschluss erfolgt die Darlegung der beiden Kristallisationsprozesse.

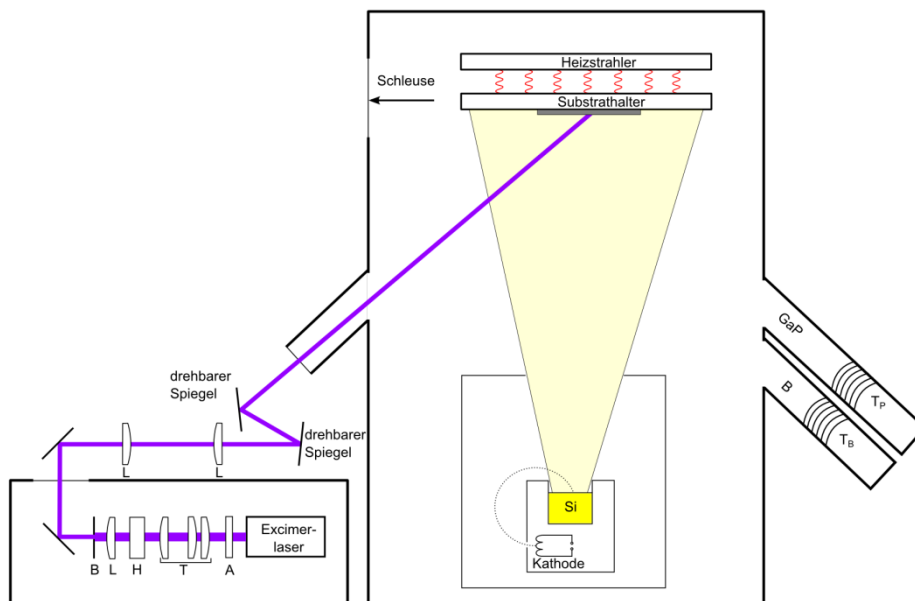


Abbildung 3-1 Schematische Darstellung der Elektronenstrahlverdampfungsanlage, bei der während der Abscheidung die Substrate mit einem KrF-Excimerlaser bestrahlt werden können.

#### 3.1.1 Das Substrat

Als Substrat für die Siliciumschichten fand Borosilikatglas von Schott Verwendung (Schott Borofloat 33 [86]). Dieses ist hinsichtlich des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) gut angepasst an Silicium und besitzt eine Transformationstem-



peratur von  $T_g = 525\text{ °C}$  [86]. Das Glas war mit einer 80 nm dicken reaktiv gesputterten amorphen Siliciumnitridschicht (kommerziell erhalten von Layertec GmbH) beschichtet. Das Siliciumnitrid (SiN) sollte zum einen als Diffusionsbarriere gegen Kontaminationen aus dem Glas wirken und zum anderen die Reflektionsverluste der Solarzelle bei Beleuchtung in Superstratkonfiguration verringern. Die Abscheidung des SiN wurde für die Laserkristallisation, wie sie im Abschnitt 3.1.3 vorgestellt wird, optimiert. Da die Substrate ursprünglich ein Kantenmaß von 10 cm besaßen, wurden sie in 16 zöllige Substrate gesägt. Anschließend wurde der zum Schutz aufgetragene Lack durch ausgiebiges Spülen in Aceton und Isopropanol mit nachfolgendem Abblasen mittels Stickstoff wieder entfernt. Als letzten Schritt vor dem Einschleusen in die Beschichtungsanlage wurden die Substrate nochmals über einem in Aceton getränkten Tuch abgezogen.

### 3.1.2 Deposition des amorphen Siliciums

Die a-Si-Abscheidung wurde mit Hilfe einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage (EBE) realisiert, deren schematische Darstellung in Abbildung 3-1 ersichtlich ist. EBE zählt zu den physikalischen Abscheideverfahren [87], da hier Silicium in einem Tiegel durch einen Elektronenstrahl geschmolzen wird. Das dabei verdampfte Silicium kondensiert am Substrat und bildet je nach Substrattemperatur eine kristalline oder amorphe Schicht aus. Die Elektronen wurden mit 10 kV beschleunigt und mit Hilfe einer magnetischen Ablenkung in den Tiegel gelenkt. Die Abscheiderate  $r$  konnte durch den Emissionsstrom (80...110 mA) geregelt werden. Bevor die Abscheidung begann, wurde der Elektronenstrahl für mindestens 5 min in den Tiegel gelenkt, damit sich ein thermisches Gleichgewicht und homogene Abscheidebedingungen einstellen konnten. Die Bestimmung der Abscheiderate erfolgte nach jeder Beschichtung durch Messung der Stufenhöhe an einem simultan beschichteten Referenzsubstrat. Dazu diente ein Tastschnittgerät (Tencor P-10). Es konnten maximal 9 Substrate der Größe 25 mm x 25 mm beschichtet werden. Der Unterschied der Schichtdicke zwischen den Substraten lag hier bei maximal 10%, wobei sich bei vier simultan beschichteten Substraten die Abweichungen auf maximal 5% reduzierten. Der Basisdruck des Rezipienten vor der Einschleusung der Substrate lag im Bereich von  $10^{-9} - 10^{-10}$  mbar, nach der Einschleusung bei ca.  $10^{-8}$  mbar. Während der Beschichtung stieg der Druck auf ca.  $10^{-7}$  mbar. Weiterhin konnte das abgeschiedene Silicium durch thermische Koverdampfung dotiert werden. Dazu standen eine reine Borquelle zur p-Dotierung und eine Gallumphosphidquelle zur n-Dotierung zur Verfügung. Die Höhe der Dotierung wurde durch die angelegte Temperatur  $T_p \leq 800\text{ °C}$  und  $T_B \leq 2100\text{ °C}$  geregelt, wobei die in der Arbeit angegebene Dotierung durch SIMS-Messungen (Sekundärionen Massenspektrometrie) an Referenzschichten bestimmt wurde. Eine Strahlungsheizung direkt oberhalb des Substrathalters diente zur Aufheizung des Substrats. Ein Thermoelement, direkt neben dem Substrat positioniert, regelte die Substrattemperatur  $T_{\text{dep}}$ , die zwischen 600 °C und Raumtemperatur eingestellt werden konnte.

Die Abscheideanlage wurde für die Entwicklung des LLC-Verfahrens [13,14] mit einem KrF-Excimerlaser erweitert, dessen Strahl über ein Fenster während der Deposition von Silicium eingekoppelt werden konnte. Der Laser emittierte bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 248$  nm und bestrahlte, nach Passieren des Homogenisators H und der Blende B, eine Fläche von  $8 \times 6$  mm<sup>2</sup>. Zusätzlich waren zur homogenen Bestrahlung einige Linsen L und ein anamorphotisches Teleskop T zur Anpassung des Rohstrahls an die Apertur des Homogenisators notwendig. Die Fluenz  $E$  konnte mit Hilfe des Abschwächers A reguliert werden ( $E = 0 \dots 700$  mJ/cm<sup>2</sup>) und wurde in einer Referenzmessung am Ort des Probenhalters bestimmt. Durch drehbare Spiegel konnten, über Motore gesteuert, mehrere Proben in der Anlage bestrahlt werden.

Für die Herstellung der Keimschichten wurden die Substrate bei 420 °C für 20 min getempert. Die Abscheidung erfolgte bei  $T_{\text{dep}} = 250$  °C, wobei standardmäßig 9 Substrate mit 200 nm a-Si bei einer Beschichtungsrate von  $r = 20$  nm/min beschichtet wurden. Die Borquelle wurde während der Beschichtung bei  $T_B = 2000$  °C betrieben, was einer Borkonzentration von  $5 \cdot 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> entspricht.

Die Abscheidung des a-Si für die epitaktische Festphasenkristallisation erfolgte nach der Einschleusung meist bei hohen Abscheideraten zwischen  $r = 250 \dots 350$  nm/min. Bei der Präparation von pn-Übergängen, bei dem sich die Dotierung während der Abscheidung ändert, wurden auch Beschichtungsraten von 50 nm/min verwendet. Für die Abscheidung wurden maximal vier Substrate zusammen beschichtet, um eine möglichst vergleichbare Schichtdicke zu erhalten.

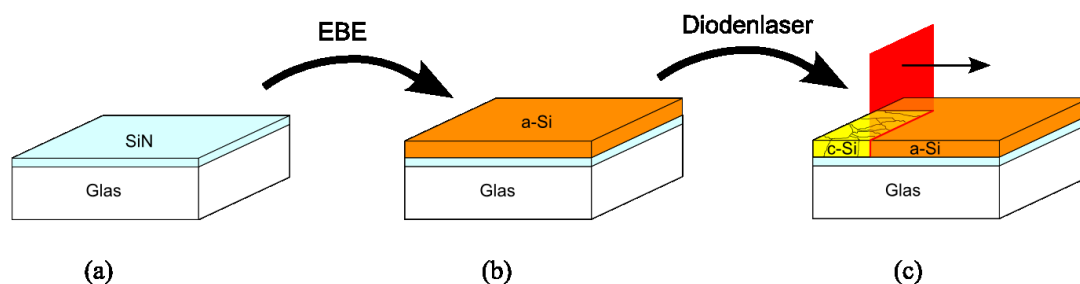


Abbildung 3-2 Schematische Darstellung der Kristallisation der Keimschichten.

### 3.1.3 Kristallisation der Keimschichten

Schematisch ist die Kristallisation der Keimschichten in Abbildung 3-2 illustriert. Nach der Abscheidung des a-Si erfolgte die Kristallisation an Luft mit Hilfe eines kontinuierlich emittierenden Diodenlasers von Limo, der bei einer Wellenlänge von 808 nm emittierte. Es stand sowohl ein Laser mit einem Linienfokus von  $13 \times 0,1$  mm als auch mit  $30 \times 0,1$  mm zur Verfügung. Der Laser wurde entsprechend Abbildung 3-2c mit einer Geschwindigkeit von 3,3 cm/s bei einer Leistung von 210 W (510 W beim 30 mm Fokus) über die Probe geführt. Das a-Si durchlief dabei einen Schmelzprozess, wobei

beim Abkühlen die unterkühlte Schmelze kristallisierte. Um die Absorption des a-Si zu erhöhen, mussten die Proben auf einer 670 °C heißen Heizplatte kristallisiert werden. Die Stabilität des Glassubstrates war bei der Flüssigphasenkristallisation nicht gefährdet, da der Schmelzprozess lokal nur wenige Millisekunden dauerte.

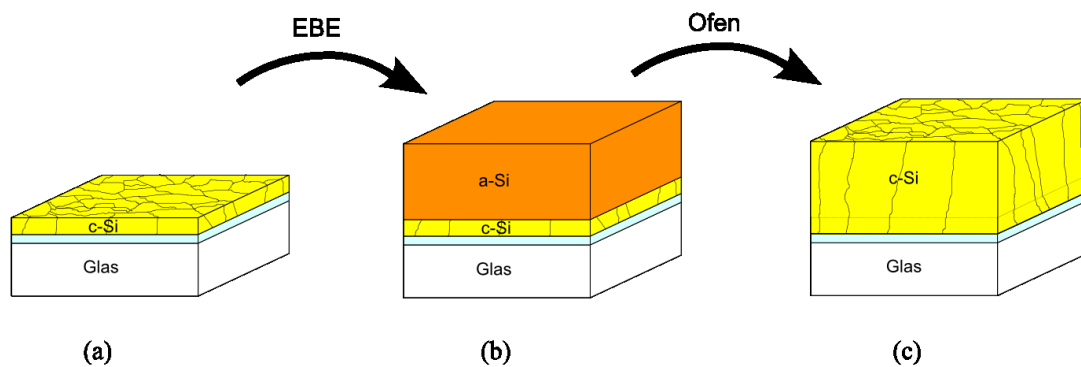


Abbildung 3-3 Schematische Darstellung der epitaktischen Kristallisation.

### 3.1.4 Epitaktische Kristallisation

Für die epitaktische Kristallisation musste wiederum a-Si mittels EBE abgeschieden werden. Vorher wurde das natürliche Oxid mit verdünnter Flusssäure (2% HF) entfernt. Um ein Ätzen des Glassubstrates zu vermeiden, wurde die Ätzlösung mit einer Pipette auf die Siliciooberfläche aufgebracht, ohne dass die Flusssäure Kontakt zum Glas hatte. Einem 10 min Ätzschritt folgte Spülen in destilliertem Wasser, dessen Reste mit Stickstoff abgeblasen wurden.

Tabelle 3-1 Zusammensetzung der nasschemischen Reinigungslösungen

Reinigungslösung	Bestandteile	Zusammensetzung
RCA- Clean 1	H <sub>2</sub> O : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) : NH <sub>4</sub> OH(25%)	3:1:1
RCA- Clean 2	H <sub>2</sub> O : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) : HCl(36%)	3:1:1
Piranha	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%)	1:1

Im Allgemeinen folgte eine nasschemische Reinigung (angepasste RCA-Reinigung oder Reinigung in Caroscher Säure) [88]. Während es sich bei der RCA-Reinigung um einen zweistufigen Prozess handelt, beruht die Reinigung in Caroscher Säure (auch Piranha-Reinigung genannt) auf einem Ätzschritt. Die Zusammensetzungen der Lösungen sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Beide Prozesse wurden bei ca. 80 °C in einem Wasserbad 10 min lang durchgeführt. Im direkten Anschluss wurden die Reste der Reinigungslösung durch ausgiebiges Spülen in zwei Wasserbädern entfernt. Im zweiten Wasserbad lagen die Proben mindestens 30 min. Beide Reinigungsverfahren funktionieren ähnlich. Während das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> die Siliciooberfläche oxidiert, bilden die Säuren bzw. al-

kalischen Bestandteile chemische Komplexe mit den an der Oberfläche gebundenen Kontaminationen. Da die Proben nach der Behandlung wieder mit Siliciumoxid überzogen waren, musste direkt vor der Einschleusung in die Beschichtungsanlage ein weiterer 30 s Ätzschritt mit 2% HF durchgeführt werden. Neben der Entfernung des Siliciumoxides hat die Behandlung mit stark verdünnter Flusssäure den positiven Effekt, die Oberfläche mit Wasserstoff zu terminieren [46]. Einer Reoxidation an Luft wurde damit bis zur Einschleusung (weniger als 3 min nach HF-Behandlung) entgegengewirkt [89]. Die Abscheidung erfolgte wie in Abschnitt 3.1.2 angegeben.

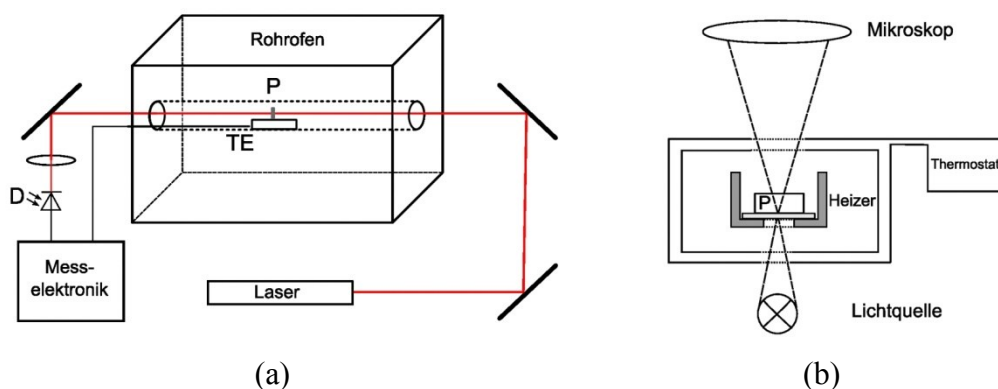


Abbildung 3-4 Schematische Darstellung der Kristallisationsöfen. a) Rohrofen, in dem während der Kristallisation die Transmission der Probe P mit einem Diagnoselaser gemessen wird. b) Mikroskopheizer, der die in situ Diagnose der Kristallisation mit einem optischen Mikroskop ermöglicht.

Die epitaktische Festphasenkristallisation wurde in verschiedenen Öfen bzw. Heiztischen realisiert. Im Heraeus Rohrofen (Abbildung 3-4a) wurde an Luft kristallisiert. Der Probenhalter wurde immer an dieselbe Position im Ofen gebracht und die Kristallisationstemperatur  $T_K$  in einer Referenzmessung mit einem Thermoelement gemessen. Das Thermoelement wurde dabei in einem mit Loch versehenen Glassubstrat versenkt, um einen möglichst guten thermischen Kontakt zwischen Thermoelement und Substrat zu realisieren. Ein weiteres Thermoelement TE befand sich während der Kristallisation im Rohrofen. Die gemessene Temperatur wurde aufgezeichnet, um etwaige Temperaturschwankungen während der Kristallisation zu erfassen. Der Ofen wurde ferner mit einem Diagnoselaser ( $\lambda = 808 \text{ nm}$ , Durchmesser der beleuchteten Fläche an der Probe ca. 2 mm) ausgestattet, mit dessen Hilfe die Änderung der Transmission der Probe während der Kristallisation aufgezeichnet wurde (siehe Abbildung 3-5a). Dazu diente die Fotodiode D, deren Signal zusätzlich zur Temperatur aufgezeichnet wurde. Abbildung 3-5a zeigt den Verlauf der gemessenen Transmission und der Temperatur für zwei Messungen. Es ist ersichtlich, dass die von TE gemessene Temperatur ab ca. 25 min nach Positionierung der Probe P nahezu konstant bleibt und einen reproduzierbaren Verlauf besitzt.

Neben dem Rohrofen konnte die Kristallisation der Probe P auch in einem Mikroskopheizer durchgeführt werden (Abbildung 3-4b). Dafür mussten die Proben nach der a-Si Abscheidung auf eine Größe von  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  gesägt werden. Der Mikroskopheizer war mit einem Thermostat und zwei Quarzglasfenstern versehen, wodurch eine Untersuchung der Kristallisation mit einem optischen Mikroskop möglich war. Die Proben wurden darin unter Stickstoffatmosphäre kristallisiert, wobei die Siliciumschicht direkten Kontakt zum Substratträger hatte. Die in situ Mikroskop-Untersuchung wurde mit einem optischen Mikroskop der Firma Zeiss (Zeiss Imager.M2m) im Durchlichtmodus durchgeführt. Die Lichtquelle war dabei eine Halogenlampe (HAL 100). Alle 30 s wurde von der Probe eine Mikroskopaufnahme aufgezeichnet. Wegen der Unebenheit der Proben wurde zu jedem Bild ein Stapel an Bildern mit variierendem Arbeitsabstand aufgenommen. Die Aufnahmesoftware (Zeiss AxioVision 4.9) errechnete daraus ein über die ganze Untersuchungsfläche tiefengeschärftes Bild als Überlagerung der einzelnen Stapelbilder. Die Einstellungen der Kamera (AxioCam MRc 5) und der Lichtquelle blieben während einer Kristallisation konstant. Beispielhaft ist in Abbildung 3-5b ein Mikroskopbild während der Kristallisation von 350 nm a-Si auf einer Keimschicht dargestellt. Die Temperaturen von Rohrofen und Mikroskopheizer wurden mit Hilfe der Transmissionsmessung aufeinander abgestimmt.

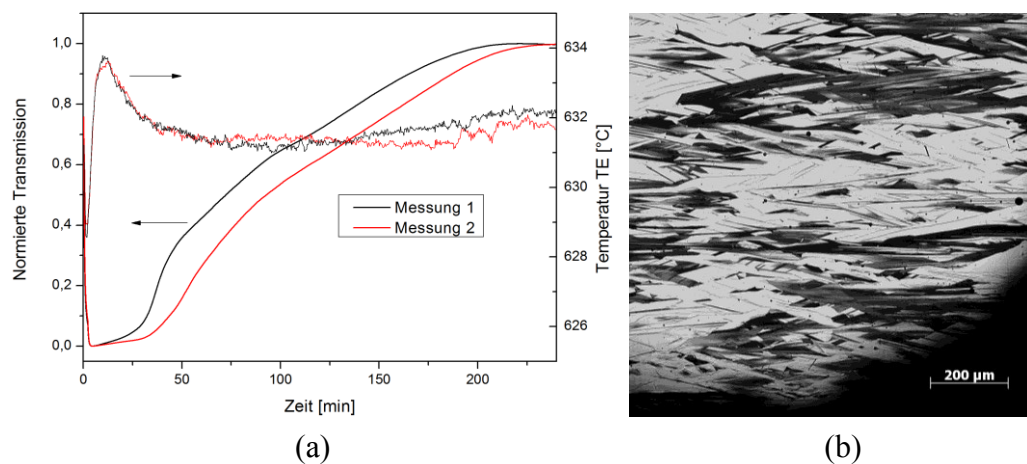


Abbildung 3-5 In situ Messungen der Kristallisation. (a) Transmissionsmessung im Rohrofen bei  $T_K = 589 \text{ °C}$  (Abbildung 3-4a). Die Temperatur, die vom Thermoelement (TE in Abbildung 3-4a) gemessen wird, ist ebenfalls abgebildet. (b) Durchlichtaufnahme während der epitaktischen Kristallisation von 350 nm a-Si auf einer Keimschicht im Mikroskopheizer (Abbildung 3-4b).

Als letzte Möglichkeit stand für die Kristallisation ein Kastenofen zu Verfügung, der bis zu 14 Proben (Kantenlänge ein Zoll) aufnehmen konnte. Die Temperatur wurde wiederum mit einem Referenzsubstrat und einem zusätzlich zum Regelthermoelement eingebrachten Thermoelement gemessen. Im Kastenofen wurde ebenfalls unter Schutzgas (Stickstoff) kristallisiert.

### 3.2 Präparation von Mesa-Solarzellen

Basierend auf der Kristallisation der Silicium-Dünnschichten wie in Abschnitt 3.1 vorgestellt, wurden im Rahmen dieser Arbeit Mesa-Solarzellen hergestellt. Der Aufbau der Solarzellen ist in Abbildung 3-6 skizziert. Die laserkristallisierte Keimschicht konnte wegen der hohen p-Dotierung als Back Surface Field (BSF) genutzt werden. Der Absorber und der Emitter wurden danach durch Festphasenepitaxie kristallisiert, wobei das a-Si dafür in einem Depositionsschritt abgeschieden wurde. Absorber verschiedener Dicke ( $1 \dots 3 \mu\text{m}$ ) wurden mit einer hohen Abscheiderate von  $r = 250 \dots 350 \text{ nm/min}$  abgeschieden und die p-Dotierung durch Anpassung der Temperatur der Borquelle  $T_B$  geregelt. Die Phosphorquelle wurde während der Abscheidung des a-Si für den Absorber bei  $T_P = 350 \text{ °C}$  konstant gehalten. Die daraus resultierende n-Dotierung konnte im Vergleich zur typischerweise gewählten p-Dotierung des Absorbers vernachlässigt werden<sup>2</sup>. Um einen Emitter zu bilden, musste zum Ende der Beschichtung die Temperatur der Phosphorquelle erhöht werden. Dies geschah 70 s vor Erreichen der angestrebten Absorberdicke. Wenn die zu erwartende Konzentration von Bor und Phosphor gleich war, wurde sowohl die Borquelle ausgeschaltet als auch die Abscheiderate auf  $r = 50 \text{ nm/min}$  reduziert. Weitere 200 nm abgeschiedenes hoch Phosphor-dotiertes a-Si ( $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) formten den Emitter.

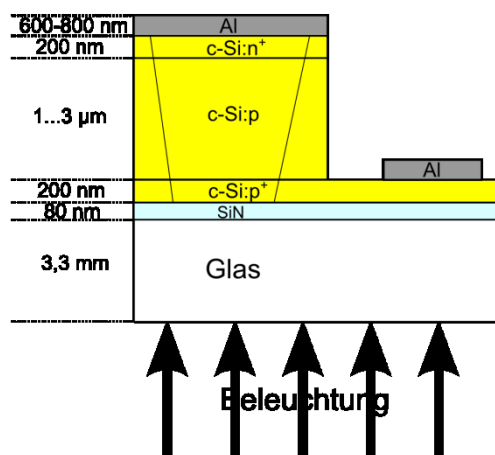


Abbildung 3-6 Zellschema der in dieser Arbeit hergestellten Mesa-Solarzellen. Die Beleuchtung erfolgte in Superstratkonfiguration.

Die epitaktische Kristallisation erfolgte im Allgemeinen unter Stickstoffatmosphäre im Kastenofen. Dabei wurden Proben einer Messreihe in der Regel zusammen kristallisiert, um möglichst identische Verhältnisse zu erzielen. Im Anschluss an die Festphasenkristallisation wurden zwei standardmäßige Optimierungsverfahren für polykristalline Silicium-Dünnschichtsolarzellen durchgeführt [11,14,90]. Als erstes wurde ein kurzer Hochtemperaturschritt (RTA) durchgeführt [61,79]. Die Probe wurde zu diesem Zweck für 90 s in einen vorgeheizten Rohrofen geschoben, der konstant auf einer Temperatur von 900 °C gehalten wurde. Im weiteren Verlauf der Herstellung erfolgte eine Wasser-

<sup>2</sup> Durch Extrapolation der Referenzmessung zur Phosphorkonzentration in Abhängigkeit von  $T_P$  ergibt sich für  $T_P = 350 \text{ °C}$  eine Phosphorkonzentration von  $\sim 1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

stoffpassivierung [77,91,92]. Ziel der Wasserstoffpassivierung ist die Absättigung von freien Bindungen im polykristallinen Silicium, wie sie an Kristalldefekten vorkommen. Dazu stand eine Vakuumanlage zur Verfügung, die ein Plasma aus einem Wasserstoff/Argon-Gemisch (Verhältnis 8:2) mit Hilfe einer Mikrowellenquelle erzeugen konnte. Das Plasma wurde bei einem Arbeitsdruck von 0,25 mbar mit einer Leistung von 1 kW erzeugt, wobei der Basisdruck bei ca.  $10^{-6}$  mbar lag. Maximal vier Substrate wurden für 30 min einer Substrattemperatur von 600 °C ausgesetzt, das Plasma brannte sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen bis auf 400 °C. Die Parameter für die Optimierungsverfahren wurden aus [93] entnommen und nicht variiert.

Nach den Optimierungsverfahren erfolgte die Kontaktierung. Zu diesem Zweck musste als erstes die Siliciumoxidschicht durch eine 30 s Behandlung mit verdünnter Flusssäure (2%) entfernt werden. Danach wurden die Proben in eine Elektronenstrahlverdampfungsanlage für die Metallisierung eingeschleust. Bei einer Substrattemperatur von 300 °C wurden 500...800 nm Aluminium mit einer Abscheiderate von  $r = 20...30$  nm/min großflächig aufgebracht.

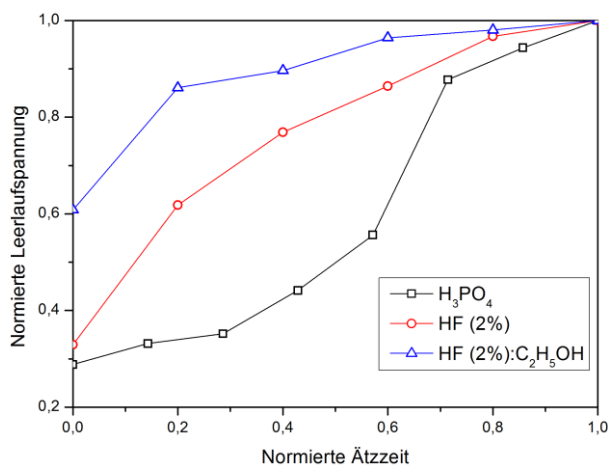


Abbildung 3-7 Entwicklung der Leerlaufspannung bei der Anätzung der Al-Kontakte mit verschiedenen Ätzlösungen.

Der letzte Schritt beinhaltete die Mesa-Ätzung. Mit einer isotropen Ätzlösung (Perchlorsäure [94]) wurden Zellflächen zwischen 1...5 mm<sup>2</sup> Größe geätzt. Da der Emitter vollständig von Aluminium bedeckt war, konnten die Solarzellen, wie in Abbildung 3-6 angedeutet, nur in Superstratkonfiguration beleuchtet werden.

Wie in [95] ausführlich dargelegt, kann es bei der Kontaktierung von kristallinen Silicium-Dünnschichtsolarzellen, die mittels Kristallisation von EBE a-Si hergestellt wurden, zu Kurzschlüssen kommen. Diese entstehen durch Löcher in den Schichten, die sich vom BSF bis zum Emitter erstrecken können. Im Extremfall kann die Leerlaufspannung daraufhin stark reduziert werden. Dieses Phänomen konnte auch hier beobachtet werden.

Um die Kurzschlüsse zu reduzieren, wurden wie in [95] vorgeschlagen, die Al-Kontakte nasschemisch angeätzt. Versuche dazu wurden mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HF (2%) und HF(2%):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1 durchgeführt. In Abbildung 3-7 ist die normierte Leerlaufspannung



nung in Abhängigkeit der normierten Ätzzeit abgebildet. Da die Leerlaufspannung bei der Behandlung mit dem HF-Ethanol-Gemisch am schnellsten dem Endwert entgegenstrebte, wurde das Ätzen ausschließlich damit ausgeführt.

Abschließend sei erwähnt, dass die Präparation der Mesa-Solarzellen nicht auf maximalen Wirkungsgrad optimiert wurde. Dafür müsste man beispielsweise die Beleuchtung in Substratkonfiguration durchführen oder den Emitter durch eine andere Dotierreihenfolge an die Substratseite setzen. Außerdem wurden die Optimierungsverfahren stets nach vorhandenen „Rezepten“ gleich durchgeführt und nicht an die hergestellten Schichten angepasst. Trotzdem können mit den präparierten Mesa-Solarzellen wertvolle Informationen bezüglich der epitaktischen Kristallisation gewonnen werden.

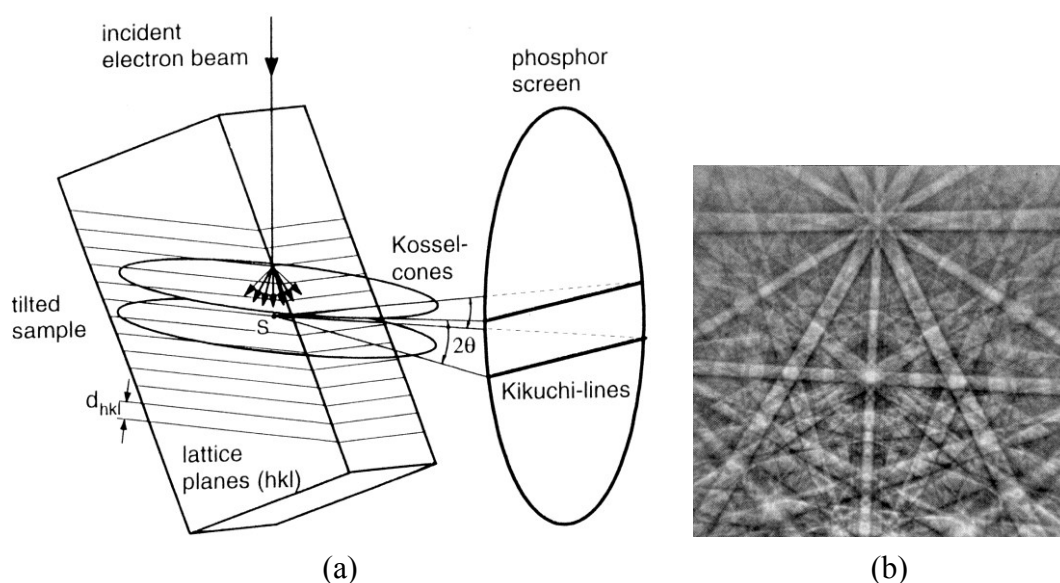


Abbildung 3-8 Elektronenbeugung zur Bestimmung der Kristallorientierung. (a) Schema zur Verdeutlichung der Entstehung von Kikuchilinien. [96] (b) Typisches Beugungsbild mit Kikuchilinien, aus dem die Kristallorientierung eines bekannten Materials bestimmt werden kann [97].

### 3.3 Messmethoden

In diesem Abschnitt werden wichtige Aspekte einiger Messmethoden erläutert, die in dieser Arbeit Verwendung finden. Hauptsächlich konnte auf ein Rasterelektronenmikroskop (REM, Tescan Lyra) zurückgegriffen werden. Die Primärelektronen können mit bis zu 30 kV beschleunigt werden. Das REM verfügt über einen Detektor für Sekundärelektronen und rückgestreute Elektronen. Weitere Detektoren sind ein Stromverstärker zur Messung von Elektronen induzierten Strömen (EBIC – „Electron Beam Induced Current“) und ein Phosphorschirm zur Aufnahme von Beugungsbildern der rückgestreuten Elektronen (EBSD – „Electron Backscatter Diffraction“). Das Mikroskop ist eine Zweistrahlanlage, bei der neben Elektronen auch fokussierte Ionen (FIB – „Focused Ion Beam“) auf eine Probe beschleunigt werden können.



### 3.3.1 Electron Backscatter Diffraction

Electron Backscatter Diffraction“ (kurz EBSD) bezeichnet die Detektion und Auswertung von Beugungsmustern der rückgestreuten Elektronen. Diese erlauben Rückschlüsse auf die Kristallstruktur in Mikro- bzw. Nanometerdimensionen. Die Funktionsweise dieser Technik beruht darauf, dass die Primärelektronen des Elektronenstrahls beim Eindringen in eine Probe diffus und inelastisch gestreut werden [96]. Die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen  $\lambda_e$ , die mit einer Spannung von 5...30 kV beschleunigt werden, liegt im Bereich der Netzebenenabstände von kristallinen Festkörpern ( $< 1 \text{ \AA}$ ). Folglich kommt es zu Beugungserscheinungen am Kristallgitter. Wegen der diffusen Streuung der Elektronen beim Eindringen in die Probe werden für jede Netzebenenschar mit Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  Elektronen angeboten, welche die Braggbedingung

$$\lambda_e = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (3.1)$$

erfüllen. Dabei bezeichnet  $\theta_B$  den Braggwinkel der Elektronen, für die Beugungsmaxima festgestellt werden. Die scharf begrenzten Beugungsmaxima sind auf dem Rand zweier Kegel zu finden, deren Höhe parallel zur Normale der betrachteten Netzebenenschar steht. Der Öffnungswinkel der Kegel wird durch  $\theta_B$  bestimmt ( $180^\circ - 2\theta_B$ ) und hängt somit nach Gleichung (3.1) vom Netzebenenabstand ab (siehe Abbildung 3-8a). Da die Elektronen an mehr als einer Netzebenenschar gebeugt werden können, entsteht ein Beugungsbild („Kikuchi-Bild“), das charakteristisch für die vorhandene Kristallstruktur ist. Mit Hilfe eines Phosphorschirms kann dieses sichtbar gemacht werden. Das Beispiel eines Kikuchi-Bildes ist in Abbildung 3-8b zu sehen. Hier erkennt man Bänder, die jeweils durch die Beugungskegel einer Netzebenenschar entstehen. Folglich spiegelt das gesamte Beugungsbild die Winkelverhältnisse zwischen den Netzebenen im betrachteten Probenvolumen wieder.

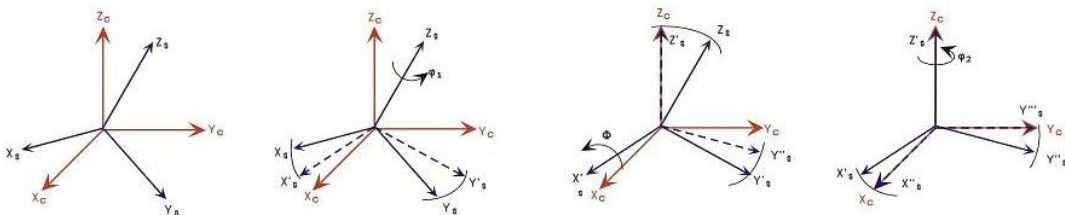


Abbildung 3-9 Schema zur Illustration der Eulerwinkel (nach Bunge [98]).

Im REM kann durch geeignete Ablenkvorrichtungen der Elektronenstrahl über die Probenoberfläche geführt werden. Der Elektronenstrahl sollte dabei einen Winkel von  $70^\circ$  mit der Normalen der Probe einnehmen, da unter diesem Winkel das stärkste Signal erfolgt [97]. Für jeden Punkt auf der Oberfläche wird dann das Kikuchi-Bild mit einer CCD-Kamera aufgenommen und sofort durch eine Hough-Transformation ausgewertet. Die vorhandenen Winkelbeziehungen werden dabei durch eine Software mit allen möglichen in einer Datenbank gespeicherten Winkelbeziehungen der Kristallebenen eines vorgegebenen Kristallgitters abgeglichen. Die laterale Auflösung des Scans ist haupt-

sächlich durch den Durchmesser des Elektronenstrahls begrenzt. Bei dem vorhandenen Gerät liegt die Grenze somit bei etwa 300 nm. Die Eindringtiefe kohärenter Elektronen und damit die Tiefe, aus der die Information stammt, hängt von der Ordnungszahl der untersuchten Probe und der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls ab. Für Silicium liegt die Informationstiefe bei Spannungen  $\leq 30$  kV unter 50 nm [99].

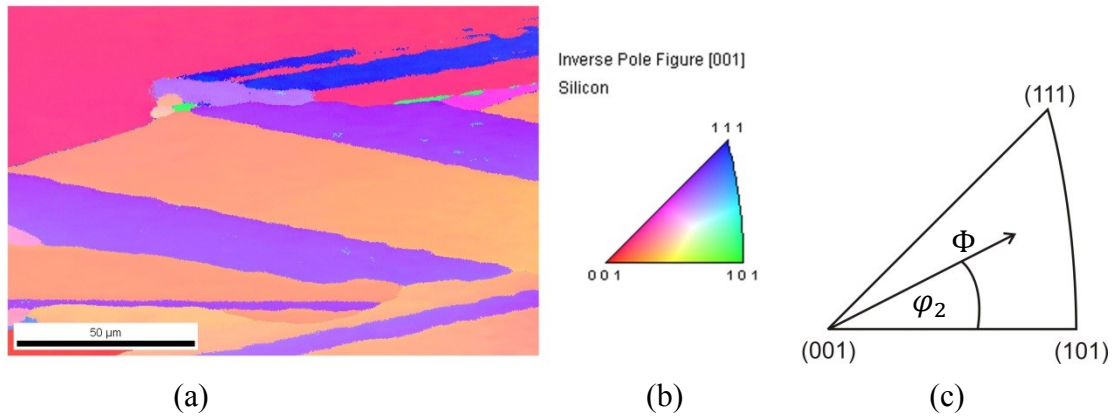


Abbildung 3-10 Darstellung der Kristallorientierung. (a) Typisches IPF-Bild. Die Kristallorientierung ist in der Farbe kodiert. (b) Legende zu (a). (c) Visualisierung der Eulerwinkel im Einheitsdreieck.

Die Kristallorientierung wird am besten durch die Eulerwinkel ( $\varphi_1/\Phi/\varphi_2$ ) angegeben. Dabei geben die Winkel Rotationen an, um das Koordinatensystem der Probe ( $x_s/y_s/z_s$ ) nach dem des gemessenen Kristallits ( $x_c/y_c/z_c$ ) auszurichten. Im Formalismus nach Bunge [98] folgt, wie in Abbildung 3-9 gezeigt, einer Drehung um die Achse  $z_s$  (um  $\varphi_1$ ) eine Drehung um die  $x_s$ -Achse (um  $\Phi$ ). Abschließend können mit einer weiteren Drehung um  $z_s$  (um  $\varphi_2$ ) beide Koordinatensysteme in Koinzidenz gebracht werden. Die Reihenfolge der Drehungen ist dabei entscheidend.

Die Darstellung der Kristallorientierung erfolgt im Rahmen dieser Arbeit durch ein IPF-Bild („Inverse Pole Figure“). Dies ist eine Falschfarbendarstellung der Kristallorientierung in Bezug zu einer ausgewählten Richtung (hier immer die Probennormale). In Abbildung 3-10a ist ein Beispiel dafür angegeben. Jeder Farbe kann eine Orientierung in Bezug zur Referenzrichtung zugeordnet werden (siehe Abbildung 3-10b). So besagt die rote Farbe beispielsweise, dass der entsprechende Kristallit so orientiert ist, dass die  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung parallel zur Oberflächennormalen liegt. Durch Kristallsymmetrien beschränkt sich für Silicium der Bereich auf das Einheitsdreieck, das einen Ausschnitt einer Polfigur zeigt. Somit kann man bei Silicium alle Kristallorientierungen in der IPF-Darstellung mit  $0 \leq \Phi \leq 54,74^\circ$  und  $0 \leq \varphi_2 \leq 45^\circ$  ausdrücken (wie in Abbildung 3-10c gezeigt).

Ein Maß für die Güte der Messung wird durch die „Image Quality“ (IQ) von der Software bestimmt. Der IQ-Wert gibt an, wie scharf sich die Kikuchibänder vom Hintergrund absetzen. Berechnet wird der IQ-Wert aus der Summe der Amplituden der Kikuchibänder im Hough-Raum (alle Punkte einer Gerade des Kikuchibildes sind im Hough-

Raum an einem Punkt vereinigt). Es gibt einige Faktoren, die den IQ-Wert beeinflussen, wie z.B. die Art der Elementarzelle, die Topographie der Probe, Spannungen, Korngrenzen und Kristalldefekte [100]. Letztlich hat auch die Belichtungszeit der Kamera Einfluss. Die Aufnahmesoftware bestimmt standardmäßig zu jedem gemessenen Punkt einen IQ-Wert, so dass auch IQ-Bilder vom Messbereich erstellt werden können.

In polykristallinen Materialien kann sich die Kristallorientierung auf Grund des Herstellungsprozesses in kleinen Bereichen stark ändern, ohne dass eine Korngrenze vorliegt. Um die sogenannte Desorientierung (im Englischen „Misorientation“) zu quantifizieren, existieren verschiedene Ansätze [101]. Die „Kernel Average Misorientation“  $M_{\text{KAM}}$  des  $i$ -ten Messpunktes ist definiert über

$$M_{\text{KAM}}(i) = \frac{1}{K} \sum_k \omega_{ik} , \quad (3.2)$$

wobei  $\omega_{ik}$  die Abweichung in Grad (auch Disorientierungswinkel genannt) des  $i$ -ten Messpunktes zum umgebenden Messpunkt  $k$  ist.  $K$  bezeichnet die Gesamtzahl der nächsten Nachbarn. Im vorliegenden Messsystem wird ein hexagonales Gitter verwendet, womit  $K = 6$  gilt. In Gleichung (3.2) finden nur  $\omega_{ik} < 5^\circ$  Beachtung, da Korngrenzen, die über  $\omega_{ik} > 5^\circ$  definiert werden, keinen Einfluss auf  $M_{\text{KAM}}$  haben sollen.

Um die durchschnittliche Desorientierung eines Kristallits zu bestimmen, wird der „Grain orientation Spread“  $M_{\text{GOS}}$  eingeführt.  $M_{\text{GOS}}$  des  $i$ -ten Kristallits wird gemäß

$$M_{\text{GOS}}(i) = \frac{1}{J(i)} \sum_j \omega_{ij} \quad (3.3)$$

bestimmt, mit der Anzahl an Messpunkten im Kristallit  $J$  und der Abweichung zwischen der mittleren Kristallitorientierung und dem  $j$ -ten Messpunkt  $\omega_{ij}$ .

Die EBSD-Messungen werden alle mit einem EDAX/TSL EBSD System durchgeführt. Die Datenerfassung und -auswertung wird vom Programmpaket EDAX/TSL OIM 5 übernommen. Die Messungen wurden im Allgemeinen mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen, während der Strom des Primärstrahls der gewünschten Auflösung angepasst wurde.

### 3.3.2 Electron Beam Induced Current

Grundsätzlich beruht die Messung elektroneninduzierter Ströme auf der Funktionsweise der Solarzelle. Bei dieser Messtechnik werden allerdings nicht Photonen zur Generation von Elektronen-Loch-Paaren verwendet, sondern die energiereichen Primärelektronen des REM [102]. Die Primärelektronen verlieren beim Eindringen in einen Halbleiter Energie durch inelastische Stöße mit Valenzelektronen, die dadurch in das Leitungsband gehoben werden können. In Silicium wird für die Anregung eines Elektrons aus

dem Valenz- in das Leitungsband bei einem inelastischen Elektronenstoß durchschnittlich 3,63 eV benötigt [103], womit bei Anregung mit 10 kV etwa 2750 Elektronen-Loch-Paare pro Primärelektron entstehen. Die erzeugten beweglichen Ladungsträger diffundieren darauf genau wie bei der Generation durch Licht bis sie rekombinieren oder eine Raumladungszone (z.B durch einen pn-Übergang) erreichen. Es resultiert somit ein Strom, der von der Lebensdauer der Elektronen abhängt. Da die Anregung bei Beschleunigungsspannungen bis 30 kV auf wenige Mikrometer (in der Tiefe und lateral) beschränkt ist [104], erhält man detaillierte Informationen über die räumliche Verteilung von Rekombinationszentren. In der Nähe von Kristalldefekten wie Korngrenzen ist der gemessene EBIC-Strom beispielsweise reduziert.

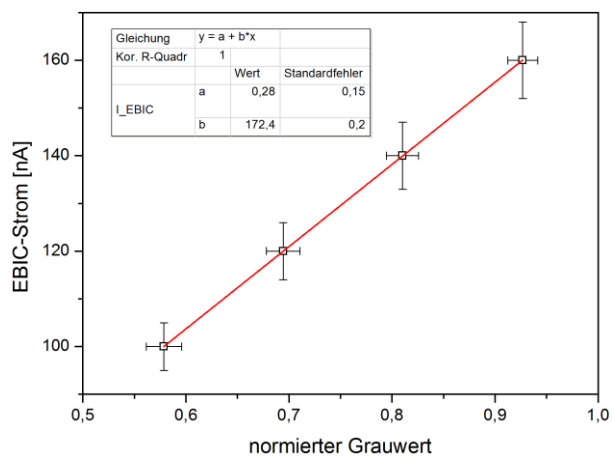


Abbildung 3-11 Kalibrierung der EBIC-Messung mit einer externen Stromquelle.

Das REM ist mit einem einfachen EBIC-Verstärker ausgestattet. Dieser besteht aus einem Stromverstärker und einem 12 bit A/D-Wandler. Die Genauigkeit der EBIC-Messung liegt bei 5%. Mit Hilfe des A/D-Wandlers kann der ermittelte EBIC-Strom als Grauwertbild wiedergegeben werden. Eine Kalibrierung der Grauwerte kann mit einer externen Stromquelle (Keithley 224) vor jeder Messung vorgenommen werden, so dass jedem Grauwert ein EBIC-Strom zugeordnet werden kann. Eine solche Kalibrierkurve zeigt Abbildung 3-11, die den normierten Grauwert mit dessen Standardabweichung<sup>3</sup> wiedergibt. Der maximale EBIC-Strom ist auf ca. 172 nA beschränkt und der lineare Fit verläuft, wie es sein soll, annähernd durch den Nullpunkt. Weiterhin gehört zum EBIC-Halter, der mit zwei Goldspitzen ausgestattet ist, ein Faraday-Käfig. Dieser wurde aus einer Blende (Durchmesser 10  $\mu\text{m}$ ) gebaut und dient der Messung des Strahlstroms  $I_B$ . Mit Hilfe eines Picoamperemeters kann  $I_B$  auf  $\pm 1$  pA genau bestimmt werden.

### 3.3.3 Focused Ion Beam Mikroskopie

Focused Ion Beam (FIB) steht für die gezielte Bestrahlung einer Probe mit Ionen. Diese werden beschleunigt und durch elektrische Felder fokussiert. Nach dem Durchgang durch eine Apertur wird der Ionenstrahl ähnlich dem Elektronenstrahl beim REM über

<sup>3</sup> Alle Bildbearbeitungen und Auswertungen wurden für diese Arbeit mit der freien Analysesoftware ImageJ 1.47 (Quelle: <http://imagej.nih.gov/ij/>) gemacht.

die Oberfläche einer Probe geführt. Dort kommt es zu vielfältigen Wechselwirkungen zwischen den Ionen und der Probe, die zur Abtragung von Material, Implantation oder Bildgebung genutzt werden können [105]. Durch Stöße der Primärionen mit den Atomen der bestrahlten Probe entstehen Sekundärionen und -elektronen. Im vorliegenden System bilden die Sekundärelektronen die Grundlage der Bildgebung. Kontraste entstehen durch die Variation der Sekundärelektronen-Emission auf Grund der Topographie der Oberfläche. Die Ionen, meistens  $\text{Ga}^+$ , bieten auf Grund ihrer größeren Masse und ihres größeren Volumens einige Vorteile gegenüber der Bildgebung durch Elektronenstrahlen. Die Größe der Ionen bewirkt, dass die Eindringtiefe geringer als die von Elektronen ist. Damit verbunden ist eine starke Oberflächensensitivität. Außerdem können wegen der größeren Masse hohe laterale Auflösungen von wenigen Nanometern erreicht werden [106]. Neben der Bildgebung kann bei Erhöhung des Strahlstroms eine Probe durch das Herausschlagen von Atomen bearbeitet werden [106,107]. Dabei ist zu beachten, dass durch die hohen Energien sowohl Defekte (Punktdefekte) sowie eine dünne bis zu 30 nm dicke amorphisierte Schicht entstehen [108]. Eine Möglichkeit die Beschädigungen zu minimieren, ist die Verwendung geringer Ionenenergien [106].

*Tabelle 3-2 Zusammensetzung der benutzten Defektätzer zum Nachweis von ausgedehnten Kristalldefekten.*

	Bestandteile	Verhältnis	Ätzrate (nm/s)
Secco	HF (40%): $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,15M)	2:1	~ 100 [109]
Wright	$\text{HNO}_3$ (69%) : $\text{CrO}_3$ (5M): HF (48%) : $\text{CH}_3\text{COOH}$ (100%) : $\text{H}_2\text{O}$	1:1:2:2:2	~ 10 [110]

Das vorliegende FIB-System ist Bestandteil des Zweistrahlmikroskops LYRA und besteht aus der Galliumionenquelle Canion der Firma Orsay Physics. Um eine möglichst große Auflösung zu erreichen, wurde die Bildgebung mit der maximalen Ionenenergie von 30 keV durchgeführt. Außerdem wurde ein geringer Ionenstrom verwendet (20...50 pA), um die Zerstörung der Oberfläche durch Sputtereffekte möglichst gering zu halten. Die oben genannten Vorteile der FIB-Mikroskopie wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit nach einer Behandlung mit einem Defektätzer ausgenutzt. Hierbei handelt es sich um eine einfache Methode, Kristalldefekte an der Oberfläche einer Probe sichtbar zu machen. Gerade an elektrisch aktiven Defekten wie Korngrenzen oder Versetzungen entstehen auf Grund höherer Abtragungsraten Ätzgräben und -löcher. Die Zusammensetzung der verwendeten Ätzlösungen ist in Tabelle 3-2 ersichtlich. Der Abtrag des Materials resultiert aus der oxidierenden Wirkung der chromhaltigen Bestandteile und der Entfernung des Oxids mittels Flusssäure. Zur Materialbearbeitung wurden die Strukturen ebenfalls mit 30 keV und dem maximalen Strom von 10 nA angefertigt. In einem zweiten Schritt wurde mit 10 keV und 500 pA unter einem Glanzwinkel von  $15^\circ$  ein weiterer Abtrag vorgenommen.

## 4 Vorbehandlung der Keimschichtoberflächen

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Vorbehandlung der Keimschichtoberflächen. Wie in Abschnitt 2.1.3 angemerkt, muss die Reinigung der Keimschichten besonders sorgfältig erfolgen, um möglichst hohe Kristallqualität der epitaktisch gewachsenen Schicht zu erhalten. Das ist bei den laserkristallisierten Keimschichten von besonderer Wichtigkeit, da während des Kristallisationsprozesses eine hoch reaktive Siliciumschmelze entsteht. Durch Segregation während der Kristallisation kann die Keimschichtoberfläche im besonderen Maße durch Fremdatome verunreinigt sein. Zudem grenzt die Verwendung von Glas als Substrat die anwendbaren Reinigungstechniken stark ein. So können beispielsweise Hochtemperaturprozesse im Ultra-Hochvakuum mit Temperaturen über 800 °C [46,111] wegen der fehlenden Temperaturbeständigkeit des Substrates nicht durchgeführt werden. Auch das Trockenätzen mit energiereichen Ionen kann in der zur Verfügung stehenden Beschichtungsanlage nicht durchgeführt werden [47]. So bleiben als Standard-Reinigungsprozeduren nur noch die nasschemischen Reinigungen wie die RCA-Reinigung oder die Anwendung von Caroscher Säure [88]. Da diese ex situ Reinigungen eine oxidierte Oberfläche hinterlassen, muss vor der Einschleusung in die Vakuumanlage jede Probe noch eine Behandlung mit verdünnter Flusssäure erfahren. Diese soll die Siliciumoberfläche zwar durch die Passivierung der Oberfläche mit Wasserstoff vor Rekontamination schützen [89], eine in situ Reinigungsprozedur in der Vakuumanlage ist aber sicher vorteilhafter.

In den folgenden Abschnitten werden die Keimschichten charakterisiert und die Reinigung der Keimschichtoberflächen optimiert. Zusätzlich zu nasschemischen Verfahren wird dazu eine neue Art der Reinigung untersucht, die Excimerlaser-Reinigung [112].

### 4.1 Die Keimschicht

Zu Beginn sollen die standardmäßig hergestellten laserkristallisierten Keimschichten hinsichtlich ihrer Kristallstruktur analysiert werden. Kennt man die charakteristischen Eigenschaften der Keimschichten, kann man auch anhand oberflächensensitiver Messmethoden wie EBSD nach der Festphasenkristallisation Aussagen über den Erfolg der Epitaxie machen. Abbildung 4-1a zeigt die EBSD-Aufnahme einer 200 nm dicken Keimschicht. Auffällig sind die enorme Korngröße und die Form der Kristallite. Die Kristallite können mehrere 100 µm lang sein, wohingegen die Breite nur einige 10 µm



beträgt. Eine genauere Analyse der Kristallorientierungen aus Abbildung 4-1a ergibt, dass eine leichte  $\langle 100 \rangle$ -Vorzugsorientierung parallel zur Probennormalen vorliegt. Dieser Trend zur  $\langle 100 \rangle$ -Textur konnte auch auf weiteren Probe nachgewiesen werden. So weisen 43% der gemessenen Fläche eine Kristallorientierung auf, die um maximal  $20^\circ$  von der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung abweicht. Die meisten Korngrenzen (61,4%) sind Großwinkelkorngrenzen (Rotationswinkel für Koinzidenz zweier benachbarter Kristallite  $15 \dots 180^\circ$ , schwarz eingezeichnet in Abbildung 4-1a). Davon sind wiederum 23% (absolut) Zwillingskorngrenzen erster Ordnung (Typ  $\Sigma 3$ ). Es treten auch viele Kleinwinkelkorngrenzen ( $5 \dots 15^\circ$ , weiß eingezeichnet) auf, die an Großwinkelkorngrenzen beginnen und innerhalb von Kristalliten enden. Häufig treten die Kleinwinkelkorngrenzen in Kristalliten auf, deren Kristallorientierung sich kontinuierlich ändert (angezeigt durch kontinuierlichen Farbumschlag). Dies ist ein häufig beobachtetes Phänomen in den Keimschichten und resultiert in Desorientierungen  $M_{\text{KAM}} \approx 1^\circ$ . Dies bedeutet bei gegebener EBSD-Schrittweite von  $1 \mu\text{m}$ , dass sich die Kristallorientierung in den entsprechenden Kristalliten um mehr als  $1^\circ$  pro Mikrometer ändert.

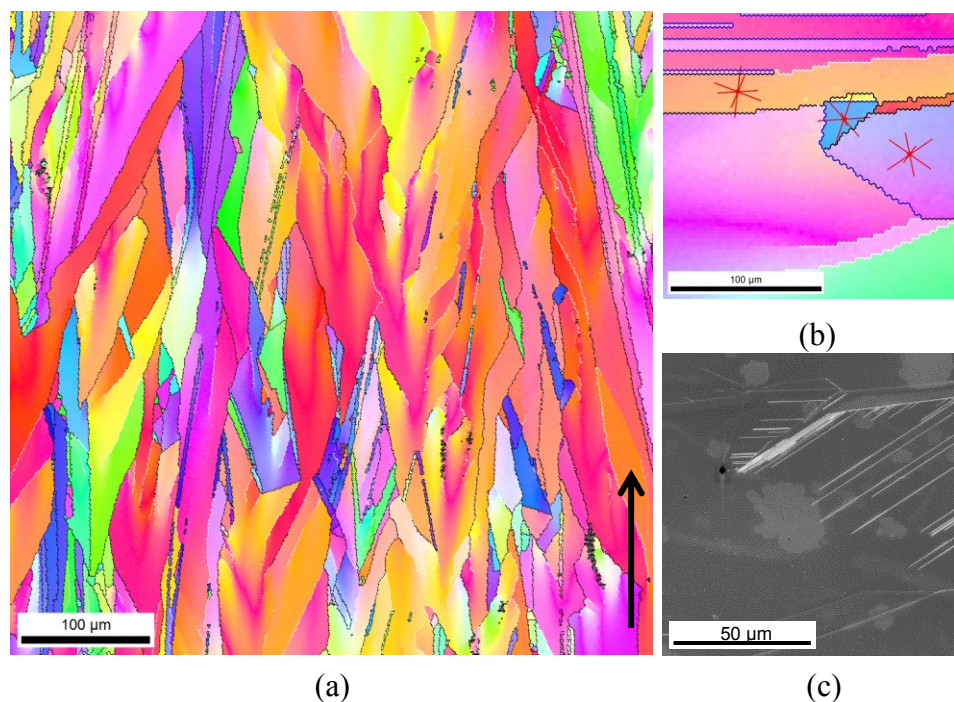


Abbildung 4-1 Typische Kristallstruktur der laserkristallisierten Keimschichten. (a) EBSD-Aufnahme ( $1 \mu\text{m}$  Schrittweite) einer laserkristallisierten  $200 \text{ nm}$  dicken Keimschicht, (b) EBSD-Aufnahme ( $3 \mu\text{m}$  Schrittweite) einer  $820 \text{ nm}$  dicken Keimschicht und (c) FIB-Aufnahme nach  $20 \text{ s}$  Defektätzen (Wright) des Bereiches aus (b). Für die Zuordnung der Kristallorientierung sei auf Abbildung 3-10b verwiesen.

Um ein genaueres Verständnis für die Defektstruktur der Keimschichten zu bekommen, wurde eine dickere Keimschicht ( $d_k = 820 \text{ nm}$ ) für  $20 \text{ s}$  mit der Ätzlösung nach Wright geätzt. Die standardmäßig verwendeten Keimschichten mit einer Schichtdicke von  $d_k = 200 \text{ nm}$  waren zu dünn, um wirksam mit anisotropem Ätzen Defekte nachzuwei-

sen. Abbildung 4-1b zeigt wiederum die EBSD-Aufnahme eines untersuchten Bereiches, wohingegen Abbildung 4-1c eine FIB-Aufnahme nach der Defektätzung darstellt.

Die meisten Kristallite offenbaren keine Ätzlöcher nach der Behandlung mit dem Defektätzer. Allerdings existieren einige Kristallite, mit linienartigen Ätzgräben. Die Linien sind meist parallel zueinander angeordnet und tauchen im gesamten Kristallit auf. Hier gibt es neben den Ätzgräben auch selten Ätzlöcher zu beobachten. In der dazu gehörenden EBSD-Aufnahme sind die Spuren der  $\{111\}$ -Ebenen<sup>4</sup> für drei Kristallite dargestellt. Im Vergleich fällt auf, dass die Ätzgräben in den untersuchten Bereichen immer einer  $\{111\}$ -Spur folgen.

## 4.2 Nasschemische Reinigung der Keimschichten

Im Rahmen der nasschemischen Reinigung der Keimschichten kamen zwei typische Reinigungsprozeduren zum Einsatz (RCA-Reinigung und Carosche Säure<sup>5</sup>). Um den Unterschied beider Reinigungen zu untersuchen, wurden auf zwei 400 nm dicken Keimschichten 1,1  $\mu\text{m}$  a-Si bei einer Rate von  $r = 330 \text{ nm/min}$  und  $T_{\text{dep}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgebracht. Dabei erhielt je eine Probe eine RCA- und eine Piranha-Behandlung. Anschließend wurden alle Proben unter denselben Bedingungen bei  $T_K = 589 \text{ }^\circ\text{C}$  im Rohröfen kristallisiert.

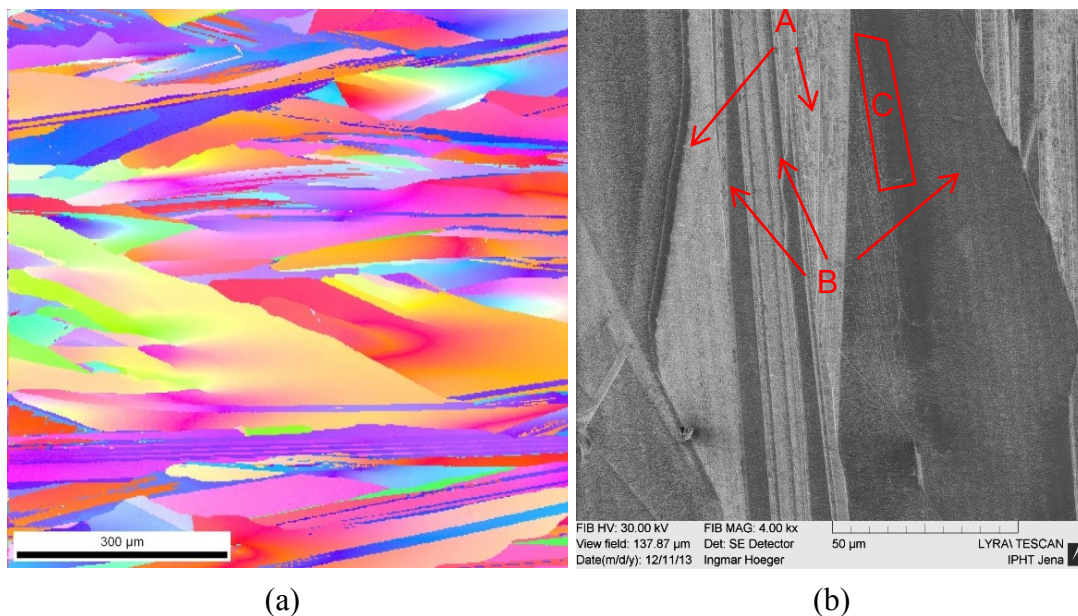


Abbildung 4-2 Kristallstruktur epitaktisch gewachsenen Siliciums. (a) EBSD-Aufnahme und (b) FIB-Bild nach 20 s Defektätzen (Wright) einer Piranha-gereinigten Probe nach der Kristallisation von 1,1  $\mu\text{m}$  a-Si.

<sup>4</sup> Die Spur einer Netzebene bezeichnet die Schnittgerade der Netzebene mit der Oberfläche der Probe. Da es 4 symmetrische Netzebenen zur  $\{111\}$ -Netzebenen-schar gibt, werden auch 4 Linien gezeigt. Die Länge der einzelnen Linien ist proportional zur Neigung bzgl. der Oberfläche.

<sup>5</sup> Im Folgenden wird die Behandlung mit Caroscher Säure immer mit Piranha-Reinigung beschrieben.



Zum Nachweis des erfolgreichen epitaktischen Wachstums wurde nach der Kristallisation eine EBSD-Messung an beiden Proben durchgeführt. Beide Messungen ergaben ein ähnliches Bild, wobei beispielhaft das EBSD-Bild der Piranha gereinigten Probe in Abbildung 4-2a gezeigt ist. Zu sehen sind langgezogene Kristalle, die teilweise starke Orientierungsänderungen innerhalb eines Kristallits aufweisen. Außerdem enthält Abbildung 4-2b die FIB-Aufnahme der gleichen Probe nach einem 20 s Ätzschritt mit der Wright-Lösung. Große Bereiche (mit A markiert in Abbildung 4-2b) offenbaren auf Grund der Defektätzung eine extrem raue Oberfläche, die das Auszählen von Ätzstrukturen unmöglich macht. Allerdings kann in Kristalliten, die weniger als  $15^\circ$  von  $\langle 100 \rangle$  abweichen eine Auszählung von Ätzlöchern vorgenommen werden (B in Abbildung 4-2b). Das gleiche Vorgehen kann bei der RCA-gereinigten Probe vorgenommen werden. Die Dichte der Ätzlöcher liegt für die RCA-Reinigung bei  $1,22 \dots 1,39 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$  und bei der Piranha behandelten Probe bei  $1,07 \dots 1,25 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . In Abbildung 4-2b ist auch ein Bereich besonders geringer Defektdichte zu sehen (Bereich C), in dem die Ätzlochdichte bei  $7,85 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$  liegt.

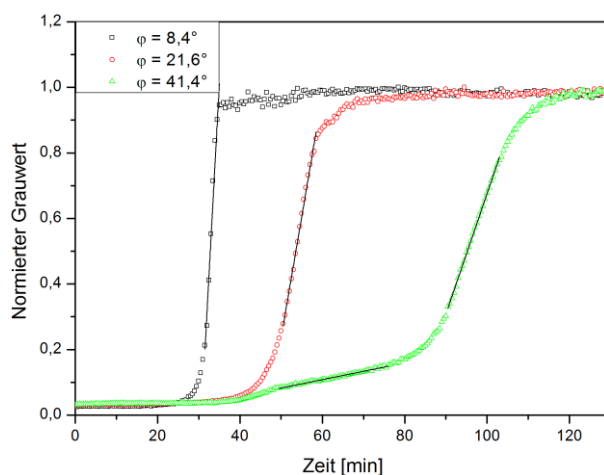


Abbildung 4-3 Änderung des mittleren Grauwertes für drei ausgewählte Kristallite bei der Kristallisation. Der Winkel  $\Phi$  entspricht der Abweichung von der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung.

Mit Hilfe des Mikroskopheizers (Abbildung 3-4b) wurde die Kristallisation hinsichtlich lokal variierenden Wachstums untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Probe bei  $T_K = 100^\circ \text{C}$  mit 350 nm a-Si beschichtet und in  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  Größe gesägt. Die Probe erhielt im Vorhinein eine nasschemische Reinigung mit der Piranha-Lösung. Mit Hilfe der Aufnahmesoftware des Mikroskops wurden nach Erreichen der Kristallisationstemperatur von  $640^\circ \text{C}$  alle 30 s Durchlicht-Mikroskopbilder mit unveränderlichen Kameraeinstellungen aufgenommen. Im Anschluss erfolgte eine EBSD-Messung im untersuchten Bereich, um die Kristallorientierung bzgl. der Oberflächennormale zu bestimmen. Eine Zuordnung der verschiedenen Kristallite aus der EBSD-Aufnahme zu den Mikroskopaufnahmen war damit möglich. Hinsichtlich der Orientierung wurden einige Kristallite ausgewählt und aus den Mikroskopaufnahmen isoliert. Dabei wurden nur Kristallite mit geringer Desorientierung beachtet ( $M_{GOS} < 2,5^\circ$ ). Eine Auswertung des mittleren Grauwertes eines jeden Bildes wurde wie alle Bildbearbeitungen mit der freien Software ImageJ durchgeführt. Die Ergebnisse für drei ausgewählte Kristallite

verschiedener Orientierung sind in Abbildung 4-3 zu sehen. Hier ist zu erkennen, dass eine gewisse Zeit vergeht (etwa 30...40 min), bevor eine signifikante Veränderung des mittleren Grauwertes erfolgt. Nach der Verzögerungszeit folgt ein Bereich, in dem der mittlere Grauwert linear zunimmt, bevor eine Sättigung erreicht wird. Für die größte Abweichung von  $\langle 100 \rangle$  kann bilineares Wachstum beobachtet werden, wobei erst ein Bereich geringeren Anstiegs gefolgt wird durch einen Bereich größeren Anstiegs.

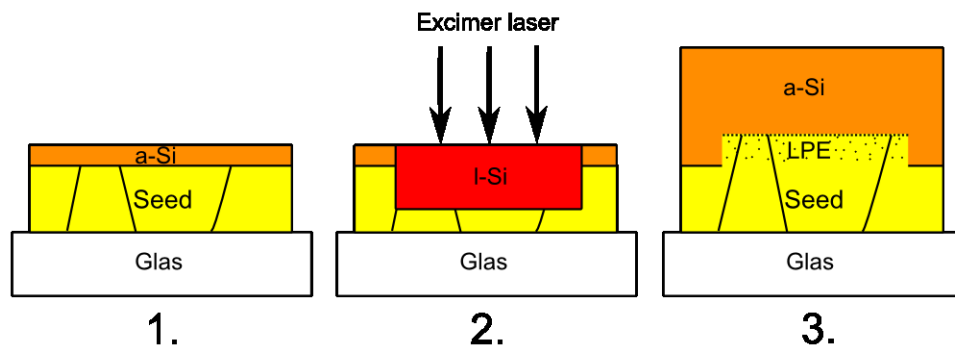


Abbildung 4-4 Schema der Excimerlaser-Reinigung (ELR) in 3 Schritten. 1. Abscheidung einer dünnen  $a\text{-Si}$ -Schicht, 2. Excimerlaser-Puls zum Schmelzen des  $a\text{-Si}$  und Teile der Keimschicht ( $\text{Seed}$ ) und 3. Flüssigphasenepitaxie (LPE)

### 4.3 Excimerlaser-Reinigung

Da sich, wie in Abschnitt 4.4 ausführlich dargelegt wird, eine reine nasschemische Reinigung nicht als ausreichend erwiesen hatte, wurde ein neues Konzept zur Optimierung der Keimschicht-Oberflächenbehandlung konzipiert. Grundlage dafür war die Möglichkeit der Depositionsanlage, die Substrate während der Beschichtung mit einem Excimerlaser zu bestrahlen. Die Idee zur Reinigung ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Im ersten Schritt wird eine dünne, wenige Nanometer dicke  $a\text{-Si}$ -Schicht abgeschieden. Danach erfolgt ein einzelner Excimerlaser-Puls, der das  $a\text{-Si}$  und die Keimschicht teilweise aufschmilzt. Die Fremdatome, die sich an der Keimschichtoberfläche befinden, besitzen einen großen Diffusionskoeffizienten im flüssigen Silicium ( $l\text{-Si}$ ) und verteilen sich in der Schmelze. Im letzten Schritt muss das Silicium aus der flüssigen Phase epitaktisch kristallisieren (LPE – „Liquid Phase Epitaxy“), damit an der neuen Grenzfläche der Festphasenkristallisationsprozess beginnen kann. Der erhöhte Anteil der Kontaminationsatome in der Keimschicht fällt im Hinblick auf eine Anwendung als Back Surface Field (BSF) nicht so stark ins Gewicht, da durch die hohe Dotierung der Keimschicht auch hohe Rekombinationsraten zu erwarten sind. Mit einer numerischen Simulation soll am Anfang der Prozess genauer beleuchtet werden, im Anschluss folgen experimentelle Ergebnisse zur Excimerlaser-Reinigung (ELR).

### 4.3.1 Theorie

Die numerische Simulation des Schmelzprozesses der Excimerlaser-Reinigung wurde mit der kommerziell erhältlichen Software Comsol Multiphysics 4.3b durchgeführt. Basis der Simulation war das „Heat Transfer“ Modul, mit dessen Hilfe die Temperaturentwicklung durch Absorption von Laserstrahlung berechnet werden konnte. Da der Excimerlaser Nanosekundenpulse aussendet und eine Fläche von  $8 \times 6 \text{ mm}^2$  homogen bestrahlt, konnte die Wärmeleitungsgleichung wegen der vernachlässigbaren lateralen Wärmeleitung eindimensional betrachtet werden:

$$\rho(T)c_p(T)\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \kappa(T) \frac{\partial T}{\partial z} \right] + Q(z, t). \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet  $\rho$  die Dichte,  $c_p$  die Wärmekapazität,  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit und  $T$  die Temperatur, die von der Tiefe  $z$  abhängt.  $Q$  ist ein Heizterm, der aus der absorbierten Laserstrahlung entsprechend

$$Q(z, t) = [1 - R]\alpha(z)I(z, t) \quad (4.2)$$

berechnet wird, wobei  $R$  den Reflexionskoeffizienten,  $\alpha$  den Absorptionskoeffizienten und  $I$  die in der Tiefe  $z$  absorbierte Intensität der Laserstrahlung darstellt. Da der Absorptionskoeffizient tiefenabhängig ist, kann das Lambert-Beersche Gesetz keine Verwendung finden. Vielmehr muss zu jedem Zeitpunkt  $I(z, t)$  über die Differentialgleichung

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I \quad (4.3)$$

bestimmt werden. Als Randbedingung ergibt das Integral über die Tiefe  $z$  die zeitlich variierende Intensität des Excimerlasers  $I_0$ . Dafür wird ein Gaußprofil gemäß

$$I_0(t) = \frac{E}{w\sqrt{\pi}} \exp \left[ -\left( \frac{t - t_0}{w} \right)^2 \right] \quad (4.4)$$

angenommen. Die Halbwertsbreite (FWHM) des Lasers liegt bei 25 ns und geht über  $FWHM = w\sqrt{2\ln 4}$  in Gleichung (4.4) ein. Die Fluenz des Excimerlasers  $E$  entspricht dem zeitlichen Integral über Gleichung (4.4). Für die Simulation wird das Maximum der Intensität bei  $t_0 = 50 \text{ ns}$  festgelegt. Interferenzerscheinungen können bei Bestrahlung von Silicium mit einem UV-Laser ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) vernachlässigt werden, weil fast die gesamte Strahlung innerhalb der ersten 10 nm absorbiert wird.

Da ein Schmelzprozess in der Reinigungsprozedur enthalten ist, muss auch die Phasenumwandlung von a-Si/c-Si zu l-Si und von l-Si zu c-Si berücksichtigt werden. Eine Festphasenumwandlung des a-Si während des Aufheizens wird wegen der schnellen Aufheizphase, die in der Größenordnung der Halbwertsbreite des Lasers liegt, vernachlässigt. Folglich wandelt sich das a-Si beim Erreichen des Schmelzpunktes  $T_{M,a}$  direkt in

l-Si um, was mit der Änderung der optischen und thermischen Parameter einhergeht. Die Bewegung der Phasenfront wird sowohl beim Schmelzen als auch beim Erstarren durch das Jackson-Chalmers-Modell beschrieben, bei dem die Geschwindigkeit der Phasenfront  $v$  durch Gleichung (2.2) gegeben ist. Der Unterschied der Freien Enthalpie kann, wie in Abschnitt 2.1.2 ausgeführt, über die latente Wärme durch Gleichung (2.4) bestimmt werden. Beim Lösen von Gleichung (4.1) wird die Geschwindigkeit der Phasenfront durch die Grenzbedingung zwischen flüssigem und festem Silicium

$$v\Delta H_V = - \left[ \left[ k \frac{\partial T}{\partial x} \right] \right] \quad (4.5)$$

in die Simulation integriert, wobei  $\Delta H_V$  die latente Wärme pro Volumeneinheit und  $\llbracket a \rrbracket = a_+ - a_-$  den Sprung der Größe  $a$  an der Phasenfront angibt. Die Rückseite des Glassubstrates und die Grenzfläche zwischen der Schmelze und dem Vakuum werden als isolierend angenommen, d.h. es gilt

$$k \frac{\partial T}{\partial x} = 0. \quad (4.6)$$

Durch das Schmelzen und Erstarren ändern sich an der Phasenfront abrupt die thermischen und optischen Eigenschaften. In der Simulation werden die Änderungen der Parameter kontinuierlich (im Bereich  $\pm 1$  nm von der Phasenfront entfernt) vorgenommen. Die für die Simulation benutzten Parameter sind alle in Tabelle 2-1 und Tabelle A.2 im Anhang A.1 zusammengefasst. Die thermischen Eigenschaften des Glases wurden vom Hersteller (Schott AG) bezogen und unterliegen der Geheimhaltung, weswegen sie in dieser Arbeit nicht angegeben werden können.

Als Erstes werden aus der Simulation allgemeine Erkenntnisse zur lokalen Temperaturverteilung und zeitlichen Entwicklung der Temperatur gewonnen. Abbildung 4-5a zeigt die zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperatur bei einer Fluenz des Excimerlasers von  $E = 500$  mJ/cm<sup>2</sup>. Außerdem ist die Form des Laserpulses abgebildet. Sobald der Excimerlaserpuls einsetzt, erwärmt sich das a-Si mit hoher Rate bis nach ca. 30 ns  $T_{M,a}$  erreicht ist. Dann setzt der Schmelzprozess des a-Si ein, währenddessen die Temperatur kaum ansteigt, da der Großteil der absorbierten Energie für die latente Wärme des Schmelzens aufgebracht werden muss. Ist das a-Si (Schichtdicke  $d_a$ ) vollständig aufgeschmolzen, erhöht sich die Temperatur bei ausreichender Fluenz weiter bis  $T_{M,c}$  erreicht wird und die kristalline Keimschicht anfängt zu schmelzen. In diesem Bereich wird durch den Laser kaum noch Energie eingebracht und es entsteht ein Maximum, da sich die Schmelze über das Substrat kontinuierlich abkühlt. Das Aufschmelzen endet, sobald wiederum  $T_{M,c}$  erreicht wird. Beim nun beginnenden Kristallisieren bleibt die Temperatur knapp unterhalb  $T_{M,c}$  (maximale Unterkühlung 10 K), da die latente Wärme, die zum Schmelzen des c-Si gebraucht wurde, nun wieder frei wird. Ist die Schmelze

vollständig erstarrt, fehlt die frei werdende latente Wärme des Kristallisierens und die Temperatur nimmt ab.

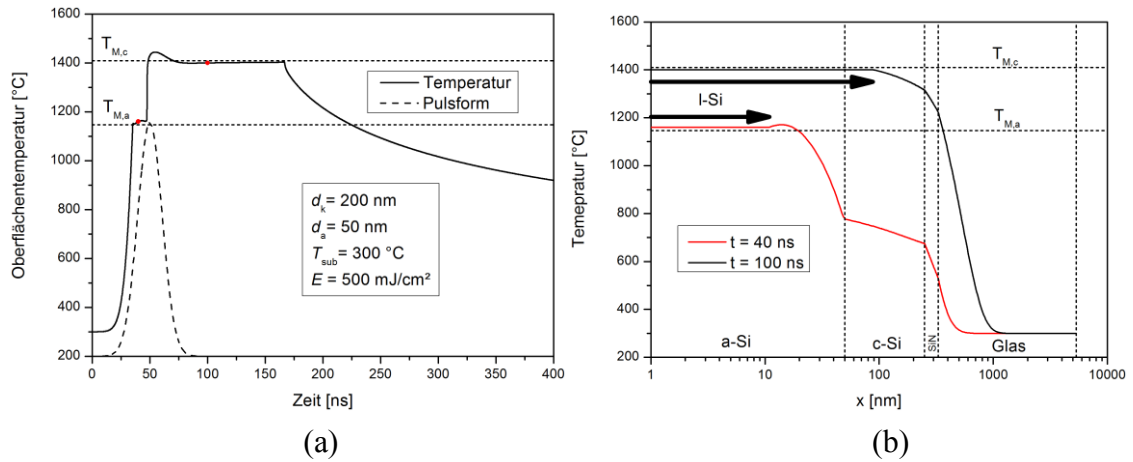


Abbildung 4-5 Entwicklung der Temperatur während der Excimerlaser-Reinigung a) Zeitliche Entwicklung der Temperatur an der Oberfläche ( $x = 0$ ) bei Bestrahlung mit  $E = 500$  mJ/cm². b) Temperatur in Abhängigkeit der Tiefe bei zwei ausgewählten Zeiten (markiert als rote Punkte in (a)). Die Pfeile geben die Position der Phasengrenze an.

In Abbildung 4-5b ist die tiefenabhängige Temperatur zu zwei ausgewählten Zeiten (markiert in Abbildung 4-5a durch rote Punkte) dargestellt. Bei  $t = 40$  ns wird gerade das a-Si geschmolzen und bei  $t = 100$  ns findet das Kristallisieren statt. Die Pfeile geben an, wo sich die Phasenfront l-Si/a-Si befindet. Innerhalb des l-Si herrschen zu beiden Zeiten wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit der Siliciumschmelze nahezu isotherme Verhältnisse. Da die Substrattemperatur bei  $T_{sub} = 300$  °C liegt, fällt die Temperatur hinter der Schmelzfront (bei  $t = 40$  ns nach einem kleinen Maximum) stark ab, wobei der Abfall durch die Wärmeleitfähigkeit der Materialien bestimmt wird. Das Maximum hinter der Schmelzfront bei  $x = 11$  nm entsteht dadurch, dass sich die Phasenfront gemäß Gleichung (2.2) erst bei  $T > T_{M,a}$  bewegt. Erwärmt sich das a-Si allerdings durch die anhaltende Laserstrahlung schneller als sich die Phasenfront weiterbewegt, kann die Temperaturdifferenz weiter entfernt von der Schmelzfront größer sein als an der Schmelzfront selbst. Bei der Kristallisation tritt das Maximum nicht auf, da keine Erwärmung durch den Laserpuls mehr erfolgt. Rechnet man bis zum Zeitpunkt der vollständigen Kristallisation, hat sich die Temperatur des Glases im Vergleich zur ursprünglichen Substrattemperatur nur bis zu einer Tiefe von  $2,5$  µm geändert, was die Verwendung von  $5$  µm Glasdicke im Rahmen der Simulation rechtfertigt.

In Abbildung 4-6 ist die zeitlich variierende Schmelztiefe für verschiedene Fluenzen illustriert. Im Allgemeinen sehen die Kurven ähnlich aus. Im ersten Teil schmilzt das a-Si und die Schmelztiefe erhöht sich bis zur ursprünglichen a-Si Schichtdicke schnell. Danach ist die Schmelzfront allerdings rückläufig, da eine unterkühlte Schmelze im direkten Kontakt zur kristallinen Keimschicht steht. Als Folge kristallisiert das gerade geschmolzene a-Si. Durch die andauernde Laserbestrahlung erhöht sich die Temperatur

aber stetig, wodurch sich die Schmelzfront letztendlich bis in die Keimschicht ausbreitet (außer bei  $E = 300 \text{ mJ/cm}^2$ , hier reicht die absorbierte Energie nicht, um die Keimschicht zu schmelzen). Nachdem ein Maximum überschritten wird, erstarrt das l-Si durch die Abkühlung über das kältere Substrat. Für  $E = 700 \text{ mJ/cm}^2$  ist die absorbierte Energie zu hoch, wodurch die gesamte Keimschicht aufgeschmolzen wird. Da im Rahmen der Simulation nur epitaktisches Wachstum simuliert wird, entspräche dieser Kurvenverlauf nicht der Realität. Nach vollständigem Aufschmelzen der Keimschicht würde spontane Keimbildung in der Schmelze einsetzen und eine Schmelztiefe keinen physikalischen Sinn mehr machen, da die Kristallite überall im l-Si entstehen können.

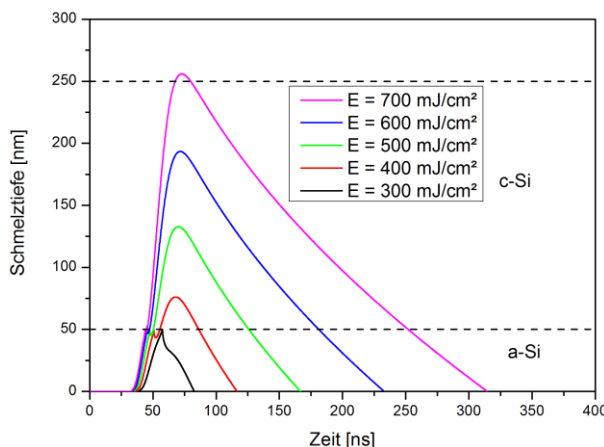


Abbildung 4-6 Zeitabhängige Schmelztiefe bei Bestrahlung mit variierender Fluenz  $E$ . Die restlichen Parameter wurden gewählt wie in Abbildung 4-5a angegeben.

Für die Excimerlaser-Reinigung ist der Bereich zwischen 400 und 600  $\text{mJ/cm}^2$ , in dem die maximale Schmelztiefe linear von der Fluenz abhängt, interessant. In dem Bereich wird die Keimschicht teilweise geschmolzen, jedoch nicht vollständig. Somit kann Flüssigphasenepitaxie stattfinden und die an der Grenzfläche a-Si/c-Si gebundenen Fremdatome können sich im Schmelzbereich verteilen. Andere Parameter wie die Dicke des a-Si  $d_a$  und  $T_{\text{sub}}$  haben nur geringen Einfluss auf die maximale Schmelztiefe. So erhöht sich bei Reduzierung der a-Si Schichtdicke auf  $d_a = 10 \text{ nm}$  bei  $E = 500 \text{ mJ/cm}^2$  und ansonsten gleichen Parametern die maximale Schmelztiefe nur um 5 nm, wohingegen die Verringerung der Substrattemperatur auf  $T_{\text{sub}} = 100 \text{ °C}$  eine Verringerung der maximalen Schmelztiefe um 23 nm zur Folge hat.

#### 4.3.2 Parameter für die Flüssigphasenepitaxie

In einem Vorversuch sollte die Flüssigphasenepitaxie für die Excimerlaser-Reinigung genauer untersucht werden. Dafür wurden 50 nm a-Si bei  $T_{\text{dep}} = T_{\text{sub}} = 300 \text{ °C}$  auf eine 200 nm dicke Keimschicht abgeschieden. Nach Beendigung der Beschichtung wurde die Probe mit variierender Fluenz ( $E = 300 \dots 650 \text{ mJ/cm}^2$ ) des Excimerlasers bestrahlt. Die verschiedenen Bereiche wurden im Anschluss erst mit EBSD untersucht und danach mittels lichtmikroskopischer Defektanalyse ( $\leq 1 \text{ s}$  Ätzen mit Secco) verglichen. Abbildung 4-7a zeigt die Ergebnisse der EBSD-Messung in Form der IQ-Entwicklung in Abhängigkeit von  $E$ . Um möglichst oberflächensensitiv zu messen, wurde eine Be-



schleunigungsspannung von 10 kV gewählt. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die Keimschicht direkt nachgewiesen wird, da die a-Si Schichtdicke größer gewählt wurde als die Informationstiefe der Messung. Die Orientierungen, die durch die Software erkannt wurden, sind in Abbildung 4-7b für 300 mJ/cm<sup>2</sup>, 400 mJ/cm<sup>2</sup> und 500 mJ/cm<sup>2</sup> ebenfalls dargestellt. Auffällig ist, dass der gemittelte IQ-Wert der Messungen bei Erhöhung der Fluenz erst stark und ab 500 mJ/cm<sup>2</sup> nur noch schwach ansteigt. Gleichmaßen reduzieren sich in den IPF-Bildern mit zunehmender Fluenz die nicht indizierbaren Pixel. Ab 500 mJ/cm<sup>2</sup> ähneln sich die gemessenen IPF-Bilder.

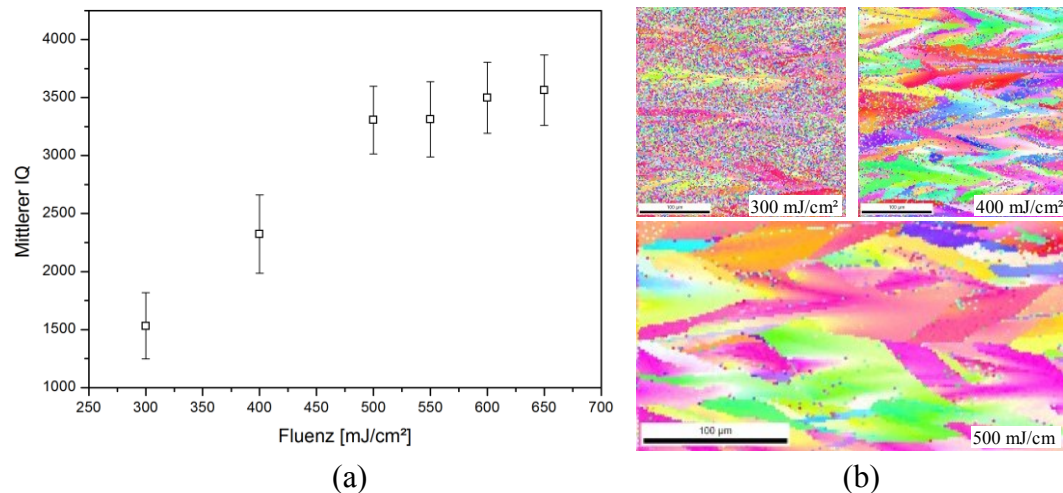


Abbildung 4-7 Ergebnisse der EBSD-Messungen bei Variation der Excimerlaserfluenz. (a) Änderung des mittleren IQ-Wertes in Abhängigkeit der Fluenz. Es wurden  $d_a = 50$  nm a-Si auf einer 200 nm dicken Keimschicht bei  $T_{sub} = 300$  °C bestrahlt. (b) Die gemessenen Kristallorientierungen für 300 mJ/cm<sup>2</sup>, 400 mJ/cm<sup>2</sup> und 500 mJ/cm<sup>2</sup>, aus denen der mittlere IQ-Wert bestimmt wurde.

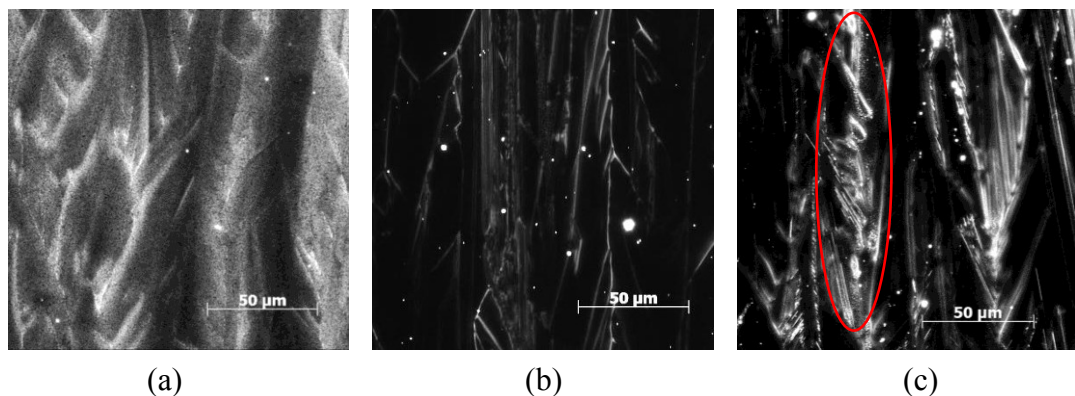


Abbildung 4-8 Mikroskopbilder (Auflicht) von Bereichen, die mit variierender Fluenz bestrahlt und mit Secco geätzt wurden. (a)  $E = 400$  mJ/cm<sup>2</sup>, (b)  $E = 550$  mJ/cm<sup>2</sup> und (c)  $E = 650$  mJ/cm<sup>2</sup>

Die Ergebnisse der lichtmikroskopischen Defektanalyse können in Abbildung 4-8 eingesehen werden. Die Secco-Ätzung offenbart für  $E = 300$  mJ/cm<sup>2</sup> und  $E = 400$  mJ/cm<sup>2</sup> (Abbildung 4-8a) eine stark streuende Oberfläche. Für  $E = 500 \dots 600$  mJ/cm<sup>2</sup> (Abbildung 4-8b) sind neben den streuenden Korngrenzen nur noch Staubpartikel als Streuzentren zu sehen. Die Kristallite sind ansonsten klar. Erhöht man die Fluenz weiter

auf  $E = 650 \text{ mJ/cm}^2$ , gibt es neben wenig streuenden Bereichen auch stark streuende (Markierung in Abbildung 4-8c).

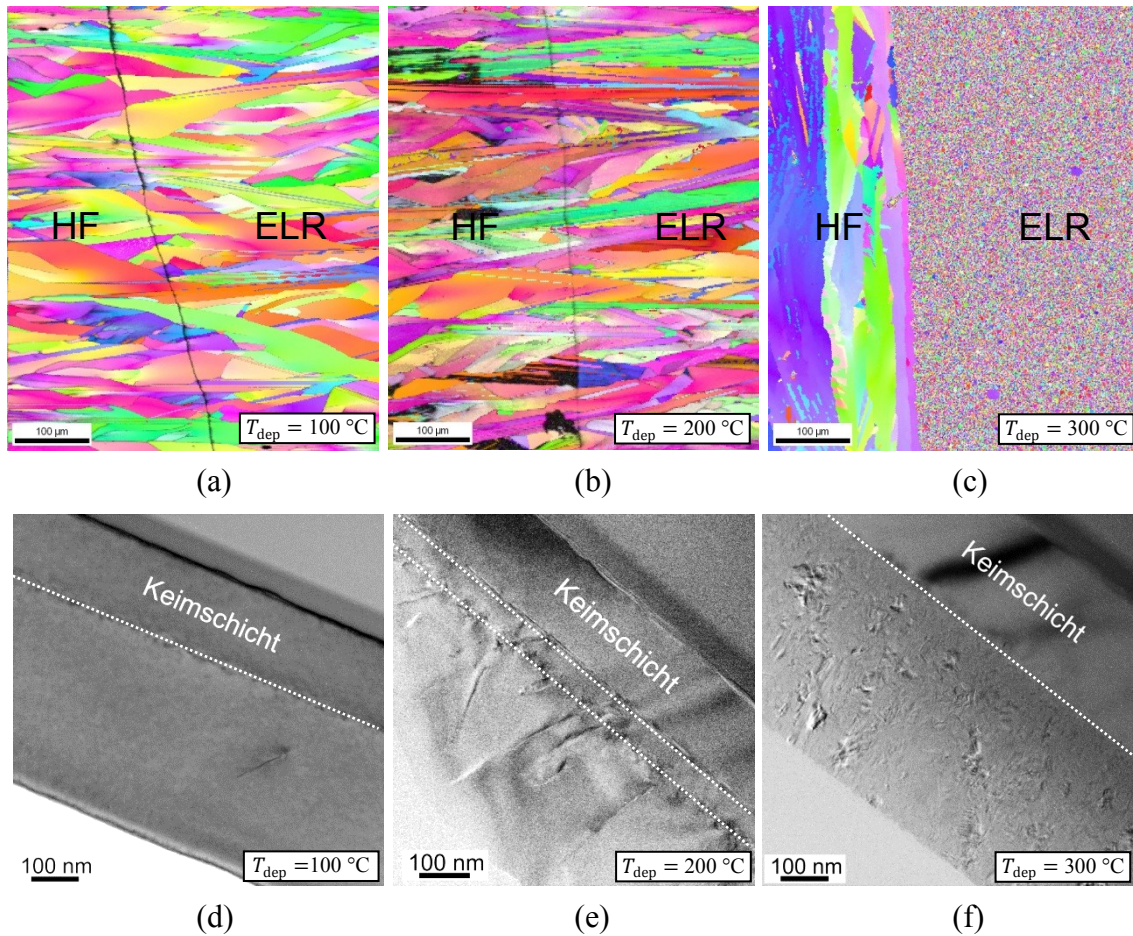


Abbildung 4-9 EBSD- und TEM-Bilder nach der Festphasenepitaxie bei  $T_K = 589 \text{ °C}$ . (a)-(c) EBSD-Aufnahmen von Proben, die bei verschiedenen  $T_{\text{dep}}$  abgeschieden. Bereich HF: Reinigung nur mit verdünnter Flusssäure, Bereich ELR: Excimerlaser-Reinigung ( $E = 550 \text{ mJ/cm}^2$ ). (d)-(f) Zugehörige TEM-Aufnahmen vom ELR-Bereich ( $E = 500 \text{ mJ/cm}^2$ ).

### 4.3.3 Parameter für die Festphasenepitaxie

Wie im Abschnitt 4.4 ausgeführt wird, beschränkt sich auf Basis der Ergebnisse aus Abschnitt 4.3.2 der ideale Bereich für die Flüssigphasenepitaxie auf  $E = 500 \dots 600 \text{ mJ/cm}^2$ . Nun soll die Festphasenkristallisation ELR-behandelter Proben untersucht werden. Dazu wurden 500 nm a-Si bei verschiedenen Abscheidetemperaturen  $T_{\text{dep}}$  abgeschieden und der Reinigung unterzogen. Dabei wurde der Excimerlaserpuls mit  $E = 500 \dots 600 \text{ mJ/cm}^2$  bei einer a-Si Dicke  $d_a = 10 \text{ nm}$  durchgeführt. Direkt nach der Bestrahlung wurde die Abscheiderate von  $r = 100 \text{ nm/min}$  auf  $r = 250 \dots 300 \text{ nm/min}$  erhöht. Die Proben wurden danach im Rohofen bei  $T_K = 589 \text{ °C}$  kristallisiert.

Die Proben aus dieser Messreihe wurden sowohl mit EBSD als auch mit TEM untersucht. Die TEM-Aufnahmen wurden am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissen-



schaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit einem JEM 4010 Transmissionselektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-9 dargestellt. Während die EBSD-Messungen jeweils im ELR-Randbereich durchgeführt wurden, zeigen die TEM-Aufnahmen nur den ELR-Bereich. Die EBSD-Bilder in Abbildung 4-9a und b wurden mit der Image Quality überlagert, um die Grenze zwischen HF- und ELR-Bereich sichtbar zu machen. Die Abbildung 4-9a-c zeigen, dass nur bei geringer Substrattemperatur vollständige Epitaxie auf der kompletten Probe möglich ist, was durch ausgedehnte keimschichtähnliche Kristallite sichtbar wird. Erhöht man die Temperatur auf  $T_{\text{dep}} = 300\text{ °C}$ , so kann die Kornstruktur der Keimschicht an der Oberfläche der kristallisierten Schicht im ELR-Bereich nicht mehr nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu kann im HF-Bereich bei allen untersuchten Abscheidetemperaturen epitaktisches Wachstum nachgewiesen werden.<sup>6</sup>

Die Querschnitts TEM-Aufnahmen in den Abbildung 4-9d-e sollen nähere Einblicke in die Grenzflächenregion zwischen Keimschicht und epitaktisch gewachsenem Silicium geben. In jedem Bild sticht die Keimschicht mit wenigen Defekten hervor. Abhängig von  $T_{\text{dep}}$  kristallisiert der Absorber unterschiedlich: bei  $T_{\text{dep}} = 100\text{ °C}$  kann perfekt epitaktisches Wachstum festgestellt werden. Erhöht sich die Substrattemperatur auf  $T_{\text{dep}} = 200\text{ °C}$ , so scheinen zwei Grenzflächen sichtbar zu sein, die ca. 50 nm auseinander liegen. Von der zweiten Grenzfläche ziehen sich Liniendefekte, hauptsächlich Versetzungen, durch die Epitaxieschicht. Die Kristallisation erfolgt allerdings weiterhin epitaktisch. Erst bei Erhöhung auf  $300\text{ °C}$  findet kein epitaktisches Wachstum mehr statt. Die Grenzfläche zwischen dem quasi einkristallinen und nanokristallinen Bereich ist sehr rau und Quelle vieler Versetzungen und Stapelfehler. Der komplette Absorber ist polykristallin und besteht aus Kristalliten unterschiedlichster Größe.

#### 4.3.4 Reinigungswirkung

Abbildung 4-10a zeigt SIMS-Messungen (gemessen mit einer SIMS-Anlage der Firma Hiden Analytical), die an zwei verschiedenen Proben durchgeführt wurden. Eine Probe erfuhr nur eine Ätzung mit verdünnter Flusssäure und die Excimerlaser-Reinigung ( $d_a = 10\text{ nm}$ ,  $T_{\text{dep}} = 100\text{ °C}$ ,  $E = 550\text{ mJ/cm}^2$ ). Die zweite wurde nasschemisch mit der Piranha-Lösung gereinigt. Beide Proben wurden zusammen bei  $T_{\text{dep}} = 100\text{ °C}$  mit 550 nm a-Si beschichtet und danach bei  $T_K = 589\text{ °C}$  kristallisiert. Alle Messungen zeigen Peaks der typischen Oberflächenkontaminationen Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff im Bereich der Grenzfläche Keimschicht/Epitaxie. Je nach Reinigungsverfahren sind die Peakhöhen aber verschieden. Die Piranha-Reinigung verringert die Peakhöhe des Sauerstoffs (Faktor 2) und Stickstoffs (eine Größenordnung) im Vergleich zur HF-

---

<sup>6</sup> Die schwarzen Kristallite mit schlechter Image Quality in Abbildung 4-9b sind darauf zurückzuführen, dass im HF-Bereich die Kristallisation nicht beendet wurde.

Reinigung, hat aber keinen Einfluss auf den Kohlenstoff. Hingegen verringert die Excimerlaser-Reinigung nur die Kohlenstoffzählrate im Grenzbereich (Faktor 3) ohne Sauerstoff und Stickstoff zu beeinflussen. Hier bildet sich ein Plateau aus, das ca. 60 nm breit ist und dahinter wieder abfällt. Ab einer Tiefe von ca. 650 nm, d.h. 100 nm tiefer als die ursprüngliche Grenzfläche zwischen Keimschicht und Epitaxiebereich, sind die Niveaus der Konzentrationen von ELR- und HF-Behandlung wieder vergleichbar.

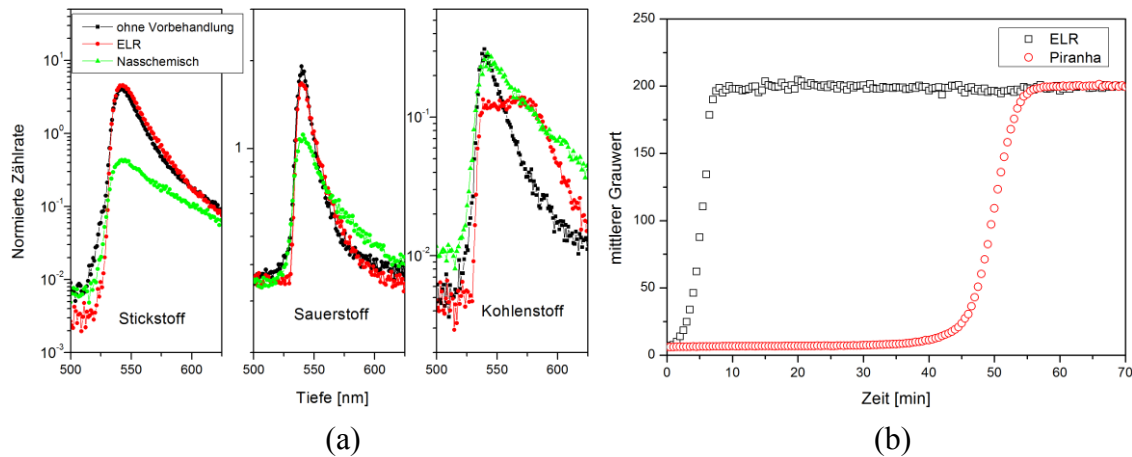


Abbildung 4-10 Zur Reinigungswirkung der Excimerlaser-Reinigung. (a) SIMS-Messung von zwei Proben, die nur mit HF (2%), Piranha oder ELR behandelt wurden. Die Grenzfläche zwischen Keimschicht und epitaktisch gewachsenem Silicium liegt bei 550 nm. (b) Zeitliche Entwicklung des mittleren Grauwerts während der Kristallisation von 350 nm a-Si (ca.  $17^\circ$  Abweichung von  $\langle 100 \rangle$ ).

Weiterhin wurden 350 nm a-Si auf eine Piranha gereinigte Keimschicht abgeschieden. Partiiell wurde die Probe auch mit ELR gereinigt, indem nur mit einem Laserpuls bestrahlt wurde ( $d_a = 10$  nm,  $T_{\text{dep}} = 100$  °C,  $E = 550$  mJ/cm<sup>2</sup>). Ein Vergleich zwischen reiner nasschemischer und Excimerlaser-Reinigung auf derselben Probe wurde damit möglich. Nach dem Zersägen der Probe wurden die Stücke mit dem Mikroskopheizer kristallisiert und wie in Abschnitt 4.2 beschrieben ausgewertet. Abbildung 4-10b zeigt die zeitliche Entwicklung des mittleren Grauwertes zweier Kristallite, die annähernd dieselbe Kristallorientierung aufweisen (Abweichung  $< 0,5^\circ$ ). Während bei der nasschemischen Reinigung ca. 40 min vergehen, bis der mittlere Grauwert des Kristallits und damit auch die Transmission signifikant ansteigt, ist das beim ELR-gereinigten Kristallit sofort nach Erreichen der Kristallisationstemperatur zu erkennen.

## 4.4 Diskussion

**Die Keimschicht** Die Kristallstruktur der laserkristallisierten Keimschichten ist charakteristisch und eine Folge der Kristallisationsart. Die Kristallite sind sehr lang gezogen und erstrecken sich vorzugsweise in Laserscanrichtung. Beginnt man mit dem Aufschmelzen des amorphen Siliciums, so bilden sich beim Abkühlen kristalline Keime in der unterkühlten Schmelze. Da sich die Schmelzfront durch die Bewegung des Lasers

weiter bewegt (die Laserscanrichtung ist in Abbildung 4-1a mit einem Pfeil angedeutet), befindet sich direkt neben dem kristallisierten Silicium wiederum eine unterkühlte Schmelze. Diese kristallisiert allerdings epitaktisch an schon vorhandenes c-Si an, so dass sich lange Kristallite herausbilden können.

Die Defektanalyse der Keimschichten ergibt ein gemischtes Bild. Neben Kristalliten, die keine charakteristischen Strukturen (Ätzgräben und Ätzlöcher) nach dem Defektätzen aufweisen, gibt es auch zahlreiche Kristallite mit linienartigen Defekten. Diese sind höchst wahrscheinlich  $\Sigma 3$ -Zwillingskorngrenzen. Ein Zwillingskristallit zeichnet sich durch eine  $60^\circ$ -Drehung um die  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung des angrenzenden Kristallits aus, wobei bei kohärenten Zwillingskristalliten zusätzlich die Zwillingssebene (bei  $\Sigma 3$  ist das die  $\{111\}$ -Ebene) mit der Ebene der Korngrenze übereinstimmen muss [113]. Da EBSD-Messungen nur 2D-Informationen geben, kann über die Kohärenz nicht endgültig entschieden werden. Allerdings wurde durch 3D-Untersuchungen an Zwillingskorngrenzen gezeigt, dass Zwillings- und Korngrenzenebene zu 90% übereinander liegen, wenn die durch EBSD gemessene Korngrenze parallel zur Spur der Zwillingssebene ist [114,115]. Da die linienartigen Defekte in Abbildung 4-1c alle in Richtung einer  $\{111\}$ -Spur ausgerichtet sind, handelt es sich hier demnach sehr wahrscheinlich um kohärente  $\Sigma 3$ -Zwillingskristallite. Der mit der Zwillingsbildung verbundene Orientierungswechsel wurde nicht mit EBSD nachgewiesen, es muss sich somit um kleine Zwillingskristallite handeln, für die die EBSD-Auflösung zu gering war. Ein Nachweis von Zwillingskristalliten mit geringer lateraler Ausdehnung ( $< 10$  nm) gelingt durch TEM an standardmäßig hergestellten 200 nm dicken Keimschichten (siehe Abbildung 4-11). Weiten sich die Zwillingskristallite aus, so können sie auch mittels EBSD nachgewiesen werden, belegt durch den hohen Anteil an  $\Sigma 3$ -Zwillingskorngrenzen.

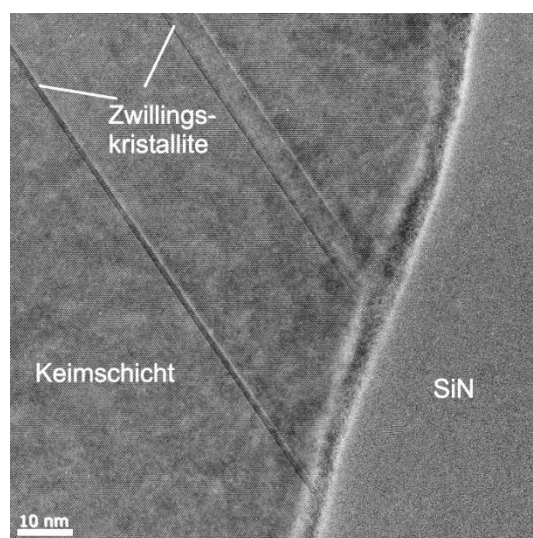


Abbildung 4-11 Querschnitts TEM-Aufnahme einer 200 nm dicken Keimschicht. Zwei Zwillingskristallite ziehen sich durch die komplette Keimschicht.

Kohärente Zwillingskorngrenzen, wie sie in den Keimschichten vorliegen, weisen wegen der hohen Symmetrie der angrenzenden Kristallite eine geringe Rekombinationsgeschwindigkeit für Ladungsträger auf [113,116]. Durch die Ablagerung von Fremdato-

men an den Zwillingskorngrenzen kann die Rekombination allerdings verstärkt werden [117]. Die Zwillingsbildung bei der Kristallisation von Silicium ist keine Seltenheit. So konnten Christiansen et al. das Phänomen bei der Kristallisation von Silicium mit verschiedenen Lasern beobachten [118].

Ein weiteres typisches Merkmal der laserkristallisierten Keimschichten sind die kontinuierlichen Orientierungsänderungen. Solche Regionen werden im Folgenden „Verspannungen“ genannt und geben Anlass zur Defektbildung. Maeder et al. führen aus, dass solche Orientierungsänderungen nur durch Kleinwinkelkorngrenzen oder Versetzungen zu erklären sind [119]. Versetzungen, die durch die Ätzlösung Ätzlöcher verursachen würden [110], konnten mit der FIB-Untersuchung weder im abgebildeten noch in anderen ähnlichen Bereichen nachgewiesen werden. Ferner konnte mit keiner TEM-Untersuchung an den laserkristallisierten Keimschichten ein Bereich erhöhter Versetzungsdichte gezeigt werden. Die Defektuntersuchung belegt somit die hohe Kristallqualität der benutzten laserkristallisierten Keimschichten. Als ausgedehnte Kristalldefekte konnten mit Defektätzen nur Korngrenzen und  $\Sigma 3$ -Zwillingskristallite nachgewiesen werden.

**Nasschemische Reinigung** Die Anwendung von nasschemischen Reinigungen ergab ein geteiltes Bild. Betrachtet man die Kristallstruktur an der Oberfläche der kristallisierten Proben (Abbildung 4-2a), fallen sofort Gemeinsamkeiten zur Kristallstruktur der Keimschicht (Abbildung 4-1a) auf. Die Kristallite sind langgezogen und einige weisen Verspannungen auf. Dies sind typische Merkmale der Keimschicht, weswegen man von epitaktischer Kristallisation bis zur Probenoberfläche ohne signifikante Störung durch spontane Keimbildung ausgehen kann. Keimbildung und das Wachstum der Keime führt in diesem Temperaturbereich zu Kristalliten von einigen Mikrometern Größe und mit einem Aspektverhältnis von  $\sim 1$  [22,25].

Das Defektätzen zeigt allerdings, dass sich die Kristallisation sehr defekthaltig vollzieht. Viele Ätzlöcher (auch in den zu  $\langle 100 \rangle$  tendierenden Kristalliten) deuten auf eine große Anzahl an Versetzungen hin [110]. Da in den laserkristallisierten Keimschichten kaum Ätzlöcher gefunden wurden, müssen sich die Versetzungen während des epitaktischen Wachstums bilden. Allerdings ist die Festphasenepitaxie mit  $(100)$ -Siliciumwafern bekannt dafür, sich im untersuchten Temperaturbereich nahezu defektfrei zu vollziehen [45]. Durch Kontaminationen an der Grenzfläche zwischen a-Si/c-Si kann das Wachstum trotzdem gestört werden. So wurde für das epitaktische Rekristallisieren von abgeschiedenem a-Si auf schlecht gereinigten Siliciumwafern säulenartiges Wachstum festgestellt, da die Wachstumsfront an vielen isolierten Punkten in die kontaminierte Schicht eindringt [120]. Ist die kontaminierte Zwischenschicht überwunden, wachsen die Säulen lateral zusammen und bilden am Ende eine einheitliche, epitaktisch kristallisierte aber stark defekthaltige Schicht. Somit können die großen Mengen an Versetzungen auf ungenügende Reinigung der Keimschichten zurückgeführt werden.

Ein Vergleich der Ätzlochdichten zwischen RCA und Piranha zeigt die etwas bessere Reinigungswirkung der Piranha-Behandlung.

Ferner belegt die Untersuchung der Festphasenkristallisation mit dem Mikroskopheizer die Annahme einer hohen Grenzflächenkontamination zwischen a-Si/c-Si. Abbildung 4-3 zeigt, dass das epitaktisches Wachstum erst nach einer Verzögerungszeit beginnt. Diese Verzögerungszeit kann ebenfalls auf die Kontamination der Keimschichtoberfläche zurückgeführt werden [120,121]. Typische Kontaminationen auf der Keimschicht wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff sind alle bekannt für die drastische Reduzierung der Wachstumsrate, wenn sie in hohen Konzentrationen vorliegen. So verringert sich beispielsweise die Wachstumsrate bei einer Sauerstoffkonzentration von  $2,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  etwa um eine Größenordnung [44]. Während der beobachteten Verzögerungszeit wächst demnach die Schicht sehr langsam ohne den Fortschritt mit der oben beschriebenen Methode nachweisen zu können und es entsteht der Eindruck einer Verzögerung.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass die nasschemische Reinigung der laserkristallisierten Keimschichten nicht ausreichend ist, um epitaktische Festphasenkristallisation defektarm durchzuführen.

**Excimerlaser-Reinigung – LPE** Der erste Teil der Excimerlaser-Reinigung betrifft den Flüssigphasen-Prozess, dessen Erfolg maßgeblich durch die Fluenz des Lasers  $E$  bestimmt wird. Man kann die Ergebnisse aus den EBSD-Messungen und der Defektanalyse folgendermaßen zusammenfassen, wobei ein Vergleich mit den Simulationen wegen vergleichbar gewählter Parameter möglich ist:

$E \leq 300 \text{ mJ/cm}^2$  - Kein epitaktisches Wachstum

Die EBSD-Messungen zeigen nicht flächendeckend die keimschichttypischen Kristallite, wie sie in Abbildung 4-1a dargestellt sind. Das EBSD-Bild der entsprechenden Fluenz weist stattdessen viele zufällig orientierte Pixel auf, die darauf schließen lassen, dass keine Indizierung der Kikuchibilder möglich war. Dieser Punkt äußert sich auch im sehr geringen mittleren IQ-Wert der Messung. Wahrscheinlich sind die Kristallite kleiner als die Fläche, die der Elektronenstrahl für jeden Punkt bedeckt. Die Ursache dafür ist darin zu suchen, dass das Silicium durch Keimbildung und Wachstum der Keime kristallisiert ist. Wahrscheinlich war die maximale Schmelztiefe für die gewählte Fluenz nicht groß genug. Nach Abbildung 4-6 bewegt sich die Schmelzfront bei  $300 \text{ mJ/cm}^2$  gerade bis zur Grenzfläche a-Si/c-Si. Findet keine Epitaxie statt, so kann das geschmolzene Silicium nur durch Keimbildung und Wachstum der entstehenden Keime kristallisieren. Durch die schnelle Abkühlung der Schmelze entstehen (bei Einzelschüssen) Kristallite mit Ausdehnungen in der Größenordnung von  $100 \text{ nm}$  [36,39], die durch die EBSD-Messung nicht aufgelöst werden können. Einige keimschichttypische Kristallite sind auch bei dieser Messung zu erkennen. Diese können durch eine lokal variierende Schichtdicke der Keimschicht erklärt werden. So ändert sich Simulationen zufolge die

maximale Schmelztiefe um  $\sim 15$  nm bei einer Änderung der Keimschichtdicke um  $\pm 50$  nm. Es bestünde im Prinzip auch die Möglichkeit, dass sich trotz epitaktischen Wachstums in der Schmelze Keime bilden, bevor die Wachstumsfront die Oberfläche erreicht hat. Diese Möglichkeit ist aber angesichts der geringen Unterkühlung, wie in Abbildung 4-5a gezeigt, eher unwahrscheinlich. Nach Abschnitt 2.1.2 kann die Keimbildungsrate bei diesen Unterkühlungen noch vernachlässigt werden.

#### $300 < E < 500$ mJ/cm<sup>2</sup> - Gestörtes epitaktisches Wachstum

Für  $400$  mJ/cm<sup>2</sup> kann zwar großflächig die Kristallstruktur der Keimschicht mittels EBSD nachgewiesen werden, allerdings haben die Kikuchibilder noch immer eine geringe Qualität. Folglich ist der mittlere IQ-Wert der Messung niedrig und es existieren eine Vielzahl an Fehlindizierungen (alleinstehende Pixel mit zur Umgebung abweichender Orientierung und einem geringen IQ-Wert). Die wahrscheinliche Ursache dafür kann in großen Mengen an Kristallfehlern zu finden sein. Das Defektätzen (Abbildung 4-8a) bestätigt den Eindruck, da die vielen sichtbaren Streuzentren an der Oberfläche durch präferiertes Ätzen an Defekten verursacht werden. Vermutlich liegt die Quelle der Defekte an der ursprünglichen Grenzfläche zwischen a-Si/c-Si. Die dort befindliche Kontamination vermag auch die Flüssigphasenepitaxie zu stören, zumindest wenn die Schmelzzeiten nicht lang genug sind. Diese liegen für  $E = 400$  mJ/cm<sup>2</sup> nur bei 31 ns. In diesem Zeitraum kann die Diffusion der Kontaminationen vernachlässigbar sein.

#### $500 \leq E \leq 600$ mJ/cm<sup>2</sup> - Ideales epitaktisches Wachstum

Bei Bestrahlung mit  $E = 500$  mJ/cm<sup>2</sup> verdoppelt sich die Schmelzzeit an der Grenzfläche (76 ns) und führt so anscheinend zu höherer Kristallqualität des epitaktisch gewachsenen Siliciums. Dies wird zum einen durch die EBSD-Aufnahme mit hohem IQ-Wert und zum anderen durch das Defektätzen belegt. Viele Streuzentren verschwinden im Vergleich zur Bestrahlung mit  $400$  mJ/cm<sup>2</sup> und es verbleiben nur die Korngrenzen und Staubpartikel als Streuzentren (siehe Abbildung 4-8b). Durch weitere Erhöhung der Fluenz steigt der IQ-Wert nur noch wenig, da sich die Schmelzzeit an der ursprünglichen Grenzfläche und die Schmelztiefe weiter erhöht. Damit einhergehend verteilt sich die Kontamination effektiver und die Fremdatom-Konzentration an der neuen Grenzfläche sinkt.

#### $E \geq 650$ mJ/cm<sup>2</sup> - Teilweises Durchschmelzen der Keimschicht

Erhöht man die Fluenz auf  $650$  mJ/cm<sup>2</sup>, suggeriert die EBSD-Messung großflächig epitaktisches Wachstum. In der Markierung von Abbildung 4-8c kann man aber erkennen, dass hier durch Defektätzen Bereiche erhöhter Streuung entstehen. Vermutlich schmilzt die Keimschicht lokal vollständig auf. Den Simulationen zur Folge ist bei diesen Parametern eine maximale Schmelztiefe von 225 nm zu erwarten. Bei einer gesamten Schichtdicke von 250 nm bleiben in diesem Fall also nur 25 nm der Keimschicht in fester Phase, so dass lokale Variationen der Schichtdicke wiederum eine Erklärung für das

partielle Aufschmelzen sind. Im EBSD fallen die geschmolzenen Regionen nicht besonders auf, da laterales epitaktisches Wachstum von angrenzenden Kristalliten einsetzt. Trotzdem bleibt durch den Schmelzprozess eine raue Oberfläche zurück [122], die im Lichtmikroskop Streuung verursacht.

**Excimerlaser-Reinigung – SPE** Nachdem die Parameter für erfolgreiche Flüssigphasenepitaxie näher erläutert wurden, wird im Folgenden die Festphasenepitaxie im Ofen genauer untersucht. Die Abscheidetemperatur hat dabei entscheidenden Einfluss auf den Erfolg der Epitaxie. Bei  $T_{\text{dep}} = 300\text{ °C}$  kann beispielsweise keine Epitaxie mehr nachgewiesen werden. Die Ursache ist ein Epitaxieprozess vor der Ofenkristallisation, d.h. während der Deposition des Siliciums. Einen Hinweis darauf liefert Abbildung 4-12, in dem eine Durchlicht-Mikroskopaufnahme einer Probe vor der Kristallisation im Ofen zu sehen ist. Es handelt sich dabei um 500 nm a-Si auf einer Keimschicht, die teilweise mit ELR behandelt wurde. Da die Aufnahme am Rand des ELR-Bereiches gemacht wurde, kann man Vergleiche zum HF-Bereich ziehen, wo nur das Oxid mit 2% HF entfernt wurde.

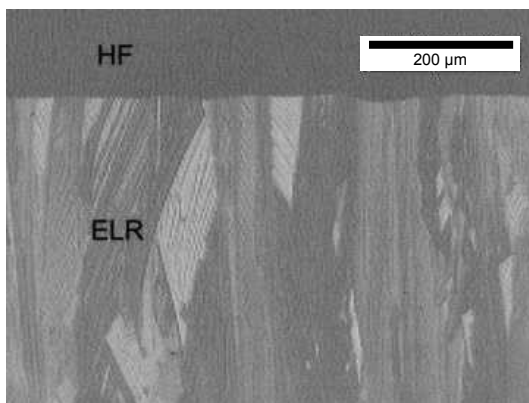


Abbildung 4-12 Durchlicht- Mikroskopaufnahme einer Probe, die mit 500 nm a-Si bei  $T_{\text{dep}} = 300\text{ °C}$  beschichtet wurde. Die Probe wurde noch nicht im Ofen kristallisiert.

Der HF-Bereich besitzt eine homogene Helligkeitsverteilung. Nur die Korngrenzen geben hier Kontrast. Im ELR-Bereich ist im Gegensatz dazu ein kontrastreiches Bild zu sehen. Einzelne Regionen sind in Abstufungen heller als andere, wobei die hellen Regionen durch Korngrenzen begrenzt sind.

Man kann also davon ausgehen, dass bei  $T_{\text{dep}} = 300\text{ °C}$  bereits teilweise kristallines Silicium abgeschieden wird. Das epitaktische Abscheiden mittels Verdampfung findet man in der Literatur unter Molekularstrahlepitaxie (MBE – „Molecular Beam Epitaxy“) [123-125]. Typischerweise werden dafür eher hohe Substrattemperaturen über  $600\text{ °C}$  benutzt, da die für den Epitaxieprozess notwendige Oberflächendiffusion der Siliciumatome ein thermisch aktivierter Prozess ist. Untersuchungen dieses Prozesses bei niedrigen Temperaturen ( $< 300\text{ °C}$ ) zeigten, dass die Epitaxiefront sich nicht beliebig weit fortsetzt [123,124]. Es existiert demnach eine kritische Epitaxiedicke  $h_{\text{epi}}$ , bis zu der das Silicium epitaktisch abgeschieden und ab der nur a-Si oder nanokristallines Silicium (nc-Si) deponiert wird. Die kritische Epitaxiedicke besitzt Arrhenius-Abhängigkeit

und ist somit stark von der Temperatur abhängig. Die Aktivierungsenergie liegt zwischen 0,25...0,45 eV für (100) Substrate [123]. Weitere (schwächere) Einflussfaktoren sind die Kristallorientierung des Substrats und die Abscheiderate. Die Unterbrechung der Epitaxiefront während des MBE-Wachstums konnte auf die Aufrauhung der Wachstumsfront zurückgeführt werden [124]. Folge der rauen Oberfläche ist die Akkumulation von Defekten an der Oberfläche, hauptsächlich Leerstellen und Stapelfehler/Zwillingslamellen auf {111}-Facetten, die weiteres epitaktisches Wachstum unmöglich machen [124]. An der Grenzfläche c-Si/a-Si konnten auch Nanokristallite mit TEM nachgewiesen werden [126].

Betrachtet man die Ergebnisse unter Beachtung der kritischen Epitaxiedicke, erklärt sich warum SPE im Ofen nur bei niedrigen Temperaturen, d.h. unter 200 °C, erfolgreich verläuft. Ist die Substrattemperatur zu hoch, beginnt MBE während der Siliciumabscheidung. Die Dicke des epitaktisch gewachsenen Siliciums ist aber durch  $h_{\text{epi}}$  begrenzt. Da die Aktivierungsenergie für  $h_{\text{epi}}$  von der Kristallorientierung abhängt, erklären sich die unterschiedlich hellen Bereiche in Abbildung 4-12 durch Unterschiede der Kristallorientierung der Keimschicht [126]. Ist  $h_{\text{epi}}$  während der Abscheidung erreicht, zeichnet sich die neue Grenzfläche zwischen c-Si/a-Si durch eine hohe Dichte an Stapelfehlern/Zwillingskristalliten und Nanokristalliten aus. Ausgehend von diesen Defekten beginnt im Ofen nach der Abscheidung epitaktisches Wachstum, das allerdings nicht die Kristallstruktur der Keimschicht wiedergibt. Die Abscheidung von nc-Si bei  $T_{\text{dep}} = 300$  °C kann ausgeschlossen werden, da sich laut Abbildung 4-9c die Epitaxie im HF-Bereich vollzieht.

Im Übergangsbereich bei  $T_{\text{dep}} = 200$  °C konnten mittels TEM (Abbildung 4-9e) zwei Grenzflächen festgestellt werden. Während eine Grenzfläche die ursprüngliche darstellt, ist die zweite möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Rate nach dem Excimerlaserbeschuss schlagartig von 100 nm/min auf 250 nm/min erhöht wurde. Somit bricht MBE durch die erhöhte Rate ab, bevor die Aufrauhung der Oberfläche Epitaxie unterbindet. Eine Epitaxie im nachfolgenden Ofenprozess ist in diesem Fall zwar noch möglich, aber nur auf Kosten erhöhter Defektdichte im Epitaxiebereich auf Grund der rauen Grenzfläche. Erst bei  $T_{\text{dep}} = 100$  °C lässt sich defektarme Epitaxie im Ofenprozess erreichen, da keine Epitaxie während der Abscheidung stattfindet.

Interessanterweise kann die Festphasenepitaxie für alle untersuchten Depositionstemperaturen im HF-Bereich nachgewiesen werden. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die Oberflächenkontamination ohne die Excimerlaser-Reinigung höher ist. Folglich ist in diesem Fall von Anfang an die Oberflächendiffusion der Siliciumatome gestört [127], weswegen von Beginn an nur a-Si abgeschieden wird. Die Festphasenkristallisation im Ofen kann im Anschluss zwar stattfinden, aber nur auf Kosten vieler Defekte.



**Excimerlaser-Reinigung – Reinigungswirkung** Die Reduzierung von Grenzflächenkontamination kann mittels SIMS nachgewiesen werden. Den SIMS-Messungen zufolge haben die nasschemische Reinigung und die Excimerlaser-Reinigung unterschiedliche Auswirkungen auf die Kontamination an der Grenzfläche Keimschicht/Epitaxie. Die Piranha-Reinigung erreicht gute Ergebnisse bei Sauerstoff und Stickstoff, ELR hingegen ist eher wirksam bei Kohlenstoff. Um die Wirksamkeit der Excimerlaser-Reinigung entsprechend des Modells der „Kontaminationsverschmierung“ zu belegen, wurde für das experimentell untersuchte System der Schmelz- und Kristallisationsprozess simuliert. Zusätzlich wurde hier die Diffusion des Kohlenstoffs im l-Si und c-Si gemäß

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (4.7)$$

simuliert. Dabei wurde für das l-Si eine konstante Diffusionskonstante  $D_l$  angenommen. Im kristallinen Silicium wurde der Diffusionskoeffizient  $D_c$  mit Arrhenius-Abhängigkeit als Funktion der Temperatur berechnet (Vorfaktor  $9,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  und Aktivierungsenergie 3,04 eV, aus [128] entnommen). Als Anfangswerte wurden die experimentellen SIMS-Daten (HF-Kurve aus Abbildung 4-10a) vorgegeben. Während des Schmelzprozesses wurde Gleichung (4.7) zu jedem Zeitpunkt im c-Si und l-Si gelöst. Vorausgesetzt wird dabei, dass die normierte Zählrate der Kohlenstoffionen proportional zur Kohlenstoffkonzentration in der Siliciummatrix ist. Die Ergebnisse der Simulation für typische  $D_l$  in Silicium [129] ist in Abbildung 4-13a dargestellt. Der simulierte Kohlenstoffverlauf stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Augenscheinlich ist allerdings, dass die Simulation für  $D_l < 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  besser die experimentellen Ergebnisse beschreibt, obwohl nach [129] die gemessenen  $D_l$  für Kohlenstoff größer als  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  sind. Ferner scheint Segregation, die in der Simulation nicht beachtet wurde, keine signifikante Rolle zu spielen, obwohl der Verteilungskoeffizient von Kohlenstoff in Silicium im Bereich von 0,06 liegt [128]. Das kann auf die hohe Kristallisationsgeschwindigkeit zurück geführt werden, die der Simulation zur Folge bis zu 2 m/s betragen kann und die Segregation behindert [130]. Die Ergebnisse bekräftigen somit den Ansatz der „Kontaminationsverschmierung“, der die Grundlage der Reinigungswirkung der Excimerlaser-Reinigung darstellt.

Die fehlende Auswirkung der Excimerlaser-Reinigung auf das Stickstoff- bzw. Sauerstoffsignal kann nicht so leicht erklärt werden. Ausschließen kann man drastische Unterschiede im Schmelzdiffusionskoeffizienten, die für alle Elemente die gleiche Größenordnung aufweisen [129]. Eine mögliche Erklärung besteht in unterschiedlichen Konzentrationen der drei Elemente an der Oberfläche. Liegt diese oberhalb der Löslichkeitsgrenze in Silicium ( $c_{\text{lös,C}} = 3,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $c_{\text{lös,O}} = 3,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  und  $c_{\text{lös,N}} = 4,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [131]), können sich SiC, SiO<sub>2</sub> bzw. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bilden. Die Verbin-

dungen müssen erst im l-Si gelöst werden, wofür der Schmelzprozess vermutlich zu kurz ist.

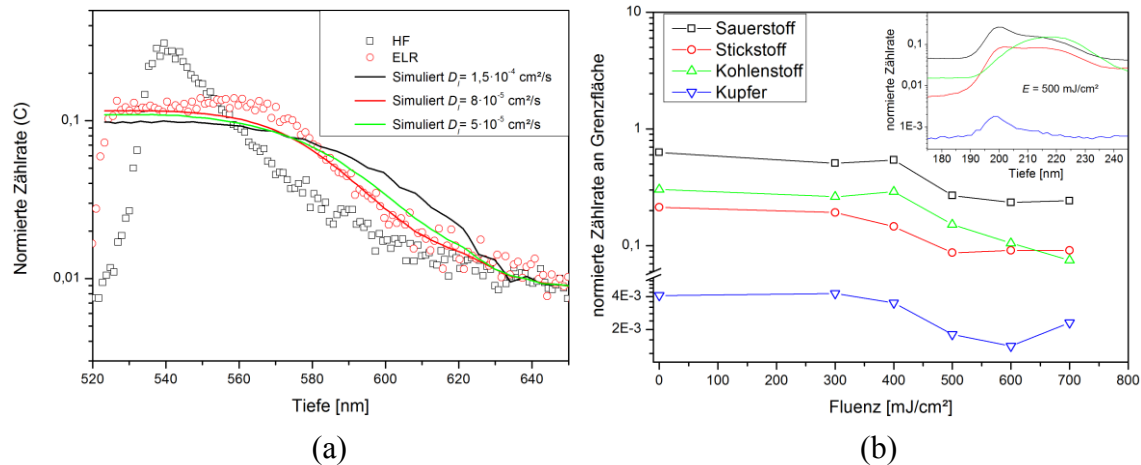


Abbildung 4-13 Interpretation der SIMS-Messungen an der Grenzfläche Keimschicht/Epitaxie. (a) Gemessene und simulierte Kohlenstoffkonzentration für ELR-Behandlung an 400 nm Keimschicht. (b) Verringerung der Grenzflächenkontamination in Abhängigkeit der Laserfluenz an einer 200 nm dicken Keimschicht. Eingebettet sind die Messkurven für  $E = 500 \text{ mJ/cm}^2$ .

Um diese Interpretation zu untermauern, wurde an einer weiteren Probe sowohl die Piranha-Reinigung als auch ELR bei verschiedenen Fluenzen durchgeführt ( $d_k = 200 \text{ nm}$ ,  $T_{\text{dep}} = 100 \text{ °C}$ ,  $d_a = 10 \text{ nm}$ ,  $E = 0 \dots 700 \text{ mJ/cm}^2$ ). In Abbildung 4-13b sind die normierten Zählraten an der Grenzfläche (bestimmt durch die Position der Maxima bei  $E = 0$ ), dargestellt. Hier sind die Zählraten von Sauerstoff und Stickstoff im nicht mit ELR gereinigten Bereich ( $E = 0$ ) niedriger als im Beispiel von Abbildung 4-10a. Man erkennt deutlich die Abnahme der Konzentration der Fremdatome an der Grenzfläche mit zunehmender Laserfluenz, wenngleich die Reduzierung der Kohlenstoffkonzentration am größten ist. Ferner belegt Abbildung 4-13b, dass erst ab  $500 \text{ mJ/cm}^2$  eine signifikante Verringerung der Grenzflächenkontamination erfolgt. Das gilt auch für Kupfer, das für diese Messung ebenfalls mit geringer Zählrate an der Grenzfläche nachgewiesen werden konnte. Eingebettet in Abbildung 4-13b sind die SIMS-Messkurven im Bereich der Grenzfläche bei  $E = 500 \text{ mJ/cm}^2$ . Man erkennt hier deutlich, dass auch bei Sauerstoff und Stickstoff eine „Verschmierung“ der Grenzflächenkontamination erfolgt.

Um die Excimerlaser-Reinigung wirkungsvoll anzuwenden, muss somit die Konzentration der Verunreinigungen an der Grenzfläche möglichst gering gehalten werden. Eine Kombination von nasschemischen Reinigungsprozeduren und der Excimerlaser-Reinigung ist dementsprechend sinnvoll, im Besonderen zur Reduzierung der Sauerstoff- und Stickstoffkonzentration. Mögliche Quellen für diese Elemente geben Anlass zu vermuten, dass mehr Sauerstoff und Stickstoff als Kohlenstoff an der Keimschichtoberfläche zu finden sind. Der Sauerstoff wird während des Kristallisierens der Keimschicht an der Oberfläche durch Oxidation gebunden. Durch die hohe Temperatur

des l-Si/c-Si kann man von sehr hohen Oxidationsraten ausgehen. Der Stickstoff könnte zum einen ebenfalls aus der Luft stammen. Zum anderen befindet sich auch eine amorphe Siliciumnitridschicht zwischen Glas und dem Silicium. Denkbar wäre somit auch, dass Stickstoff aus der nicht stöchiometrischen SiN-Schicht in der Schmelze gelöst wird und beim Kristallisieren wegen des geringen Verteilungskoeffizienten von  $7 \dots 8 \cdot 10^{-4}$  an der Oberfläche segregiert [128]. Der Kohlenstoff hingegen ist eher bekannt dafür, in der Vakuumanlage aus dem Restgas an der Oberfläche gebunden zu werden [111]. Schließlich ist auch die mit Wasserstoff terminierte Oberfläche der Keimschicht kein Schutz gegen die Kontamination mit Kohlenstoffverbindungen im Vakuumrezipienten [132]. Somit ist zu erwarten, dass selbst nach einer Behandlung mit HF mehr Stickstoff und Sauerstoff an der Oberfläche der Keimschichten gebunden sind als Kohlenstoff.

Da keine Referenzproben vorlagen, können in den SIMS-Ergebnissen keine absoluten Konzentrationen angegeben werden. Ein Nachweis, dass die Excimerlaser-Reinigung die Grenzflächenkontamination signifikant zu verringern mag, ist in Abbildung 4-10b abgebildet. Durch die Excimerlaser-Reinigung ist keine Verzögerungszeit bei der Kristallisation mehr sichtbar, was einer besseren Oberflächenreinigung im Vergleich zur reinen Piranha-Reinigung entspricht.

## 5 Festphasenepitaxie auf polykristallinen Keimschichten

Nachdem im vorigen Kapitel die Optimierung der Keimschichtreinigung behandelt wurde, soll im Folgenden die Festphasenkristallisation näher untersucht werden. Die Abscheidung erfolgte für alle kommenden Messreihen mit ELR nach einer Piranha Reinigung. Dabei wurde stets nach einer 15 min Temperung bei 300 °C die Substrattemperatur auf die Abscheidetemperatur von  $T_{\text{dep}} = 100$  °C reduziert. Die Excimerlaserbestrahlung erfolgte nach der Abscheidung von 10 nm a-Si mit  $E = 550$  mJ/cm<sup>2</sup>. Direkt im Anschluss wurde die Abscheiderate von  $r = 20$  nm/min auf  $r = 250 \dots 300$  nm/min erhöht.

### 5.1 Orientierungsabhängige Wachstumsrate

Zur Untersuchung der Wachstumsrate in Abhängigkeit der Kristallorientierung wurde dieselbe Technik angewandt wie in Abschnitt 4.2 beschrieben. Zum Einsatz kam der Mikroskopheizer, in dem bei 640 °C unter Schutzgasatmosphäre kristallisiert wurde (entspricht in etwa  $T_K = 589$  °C im Rohrofen). Dafür wurde eine Keimschicht ( $d_k = 200$  nm) mit  $d_a = 350$  nm a-Si beschichtet. Zur Bestimmung einer orientierungsabhängigen Wachstumsrate wurden die linearen Bereiche für jeden ausgesuchten Kristallit gefittet (wie in Abbildung 4-3 gezeigt) und über die Änderung des mittleren Grauwertes  $\Delta G$  während der Kristallisation die Wachstumsrate  $v_G$  jedes Kristallits gemäß

$$v_G(\Phi, \varphi_2) = \frac{d_a}{\Delta G(\Phi, \varphi_2)} m(\Phi, \varphi_2) \quad (5.1)$$

bestimmt, wobei  $m$  den Anstieg der Grauwert-Kurven darstellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-1 dargestellt, wobei die Fehler im Wesentlichen durch die Bestimmung des Anstieges entstehen. In Abbildung 5-1a, wo die Wachstumsrate als Funktion vom Eulerwinkel  $\Phi$  angegeben ist, sind die Ergebnisse sowohl für  $\varphi_2 = 0$  als auch für  $\varphi_2 = 45^\circ$  angegeben. Für die Kristallite, bei denen bilineares Wachstum festgestellt wurde, sind hier beide Anstiege für die Auswertung nach Gleichung (5.1) angegeben. In Abbildung 5-1b ist die Wachstumsrate als Funktion des Eulerwinkels  $\varphi_2$  bei verschiedenen  $\Phi$  dargestellt.

In beiden Diagrammen ist ersichtlich, dass sich die Wachstumsrate erhöht, je näher sich die Kristallorientierung in Wachstumsrichtung der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung nähert. Die Wachstumsraten liegen zwischen 112 nm/min ( $\sim \langle 001 \rangle$ ) und 2 nm/min ( $\sim \langle 111 \rangle$ ), wobei durch die Erhöhung des Anstieges bei bilinearem Wachstum die Rate auf mindestens 12 nm/min ansteigt. Es fällt auf, dass bilineares Wachstum nur innerhalb von ca.  $15^\circ$  Abweichung zur  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung nachgewiesen werden kann. Neben der starken Abhängigkeit der Wachstumsrate von  $\Phi$  existiert auch eine Tendenz zu verringerten Wachstumsraten bei Vergrößerung von  $\varphi_2$ .

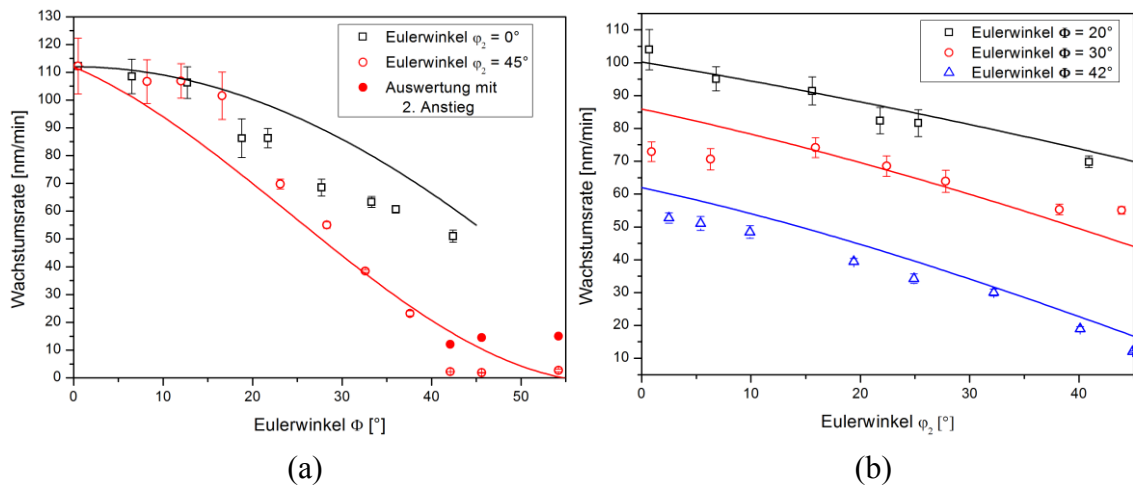


Abbildung 5-1 Wachstumsrate für Kristallite unterschiedlicher Orientierung (a) in Abhängigkeit von  $\Phi$  bei konstantem Eulerwinkel  $\varphi_2$  ( $\pm 4^\circ$ ) und (b) in Abhängigkeit von  $\varphi_2$  bei konstantem Eulerwinkel  $\Phi$  ( $\pm 2^\circ$ ).

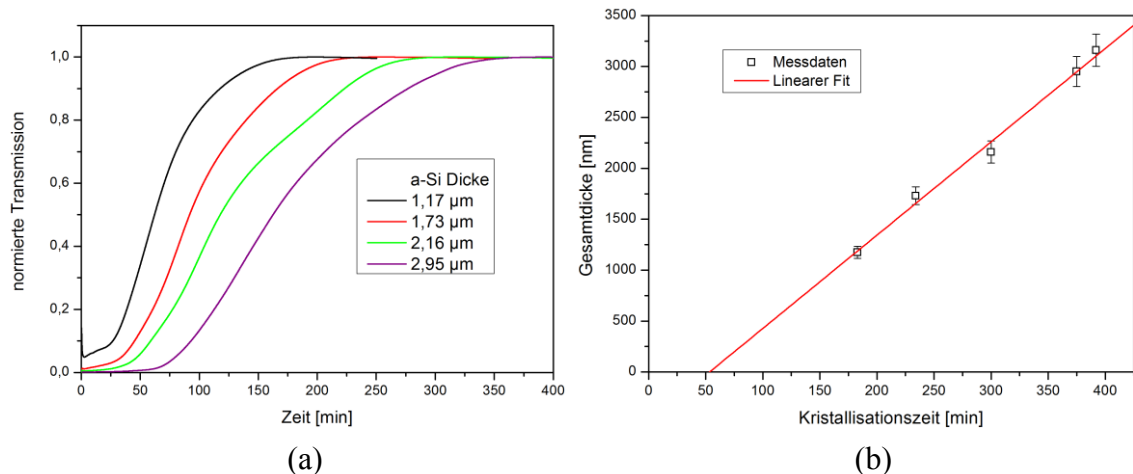


Abbildung 5-2 Ergebnisse der Transmissionsmessung für die epitaktische Kristallisation bei  $T_K = 589^\circ\text{C}$  für verschiedene a-Si Schichtdicken. (a) Gemessene Transmissionskurven (b) Gesamtdicke in Abhängigkeit der Kristallisationszeit. Der Anstieg der linearen Regression entspricht der Kristallisationsgeschwindigkeit von  $v_K = (9,2 \pm 0,4) \text{ nm/min}$ .

## 5.2 Transmissionsmessung

Im Rohrofen konnte während der Festphasenkristallisation die Änderung der Transmission mit Hilfe eines Lasers gemessen werden. Ähnliche Untersuchungen zu SPC wurden mit einem Helium-Neon-Laser von Bergmann durchgeführt [22]. Entscheidend ist dabei die höhere Absorption von a-Si im Vergleich zu c-Si bei der gewählten Wellenlänge von  $\lambda = 808 \text{ nm}$  (siehe Anhang A.1).

### 5.2.1 Variation der a-Si Schichtdicke

Abbildung 5-2a zeigt die normierten Transmissionskurven für die epitaktische Kristallisation von a-Si verschiedener Schichtdicke bei  $T_K = 589 \text{ °C}$ . Während der Kristallisation steigt die Transmission an, bis eine Sättigung die vollständige Umwandlung des a-Si in c-Si anzeigt. Auf Basis der Transmissionskurven konnte die Kristallisationszeit  $t_K$  bestimmt werden, die als Punkt definiert wird, an dem der Anstieg der Transmissionskurve nur noch 1% des Maximalwertes annimmt. Zu diesem Zweck wurden die Messdaten geglättet. In Abbildung 5-2b ist die kristallisierte a-Si Schichtdicke über der Kristallisationszeit aufgetragen. Die lineare Regression der Messdaten ergibt eine Kristallisationsgeschwindigkeit von  $v_K = (9,2 \pm 0,4) \text{ nm/min}$ , die dem Anstieg der Kurve entspricht. Weiterhin fällt auf, dass die Regressionsgerade nicht durch den Koordinatenursprung verläuft, sondern die Zeitachse bei  $t = 53,3 \text{ min}$  schneidet.

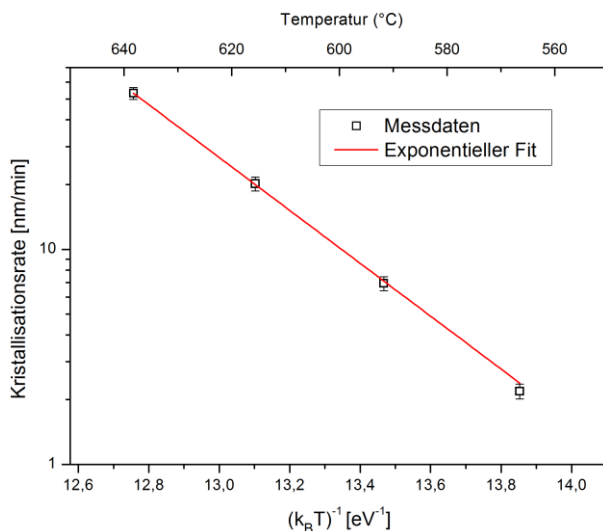


Abbildung 5-3 Arrhenius-Abhängigkeit der Kristallisationsrate. Die Kristallisationsrate hängt exponentiell von der inversen Kristallisationstemperatur ab. Der Fit liefert eine Aktivierungsenergie von  $(2,8 \pm 0,1) \text{ eV}$ .

Im Nachhinein wurde mittels EBSD überprüft, ob epitaktisches Wachstum bis zur Oberfläche stattfand. Da für alle Proben die keimschichttypischen Kristallite vorlagen, kann man von erfolgreichem epitaktischen Wachstum ohne signifikante Kristallisation durch spontane Keimbildung ausgehen. Allerdings konnten ab einer a-Si Schichtdicke von ca.  $3 \mu\text{m}$  bereits vor der Festphasenkristallisation Risse im a-Si beobachtet werden. Diese traten jedoch nur vereinzelt am Rand der Proben auf, so dass weder die EBSD-Messung noch die Transmissionsmessung dadurch beeinträchtigt wurden.

### 5.2.2 Variation der Kristallisationstemperatur

Für die Untersuchung der Kristallisationstemperatur wurden 2  $\mu\text{m}$  a-Si bei Standardparametern abgeschieden. Die vier Proben einer Beschichtung wurden im Anschluss bei verschiedenen Temperaturen ( $T_K = 565\text{ }^\circ\text{C} \dots 637\text{ }^\circ\text{C}$ ) im Rohrofen kristallisiert und die Kristallisationsrate  $v_{\text{Krist}}$  aus den Transmissionskurven nach  $v_{\text{Krist}} = d_a/t_K$  bestimmt. Abbildung 5-3 illustriert die Änderung der Kristallisationsrate in Abhängigkeit der Temperatur. Demnach folgt  $v_{\text{Krist}}$  einer Arrhenius-Abhängigkeit, wobei die Aktivierungsenergie zu  $g^* = (2,8 \pm 0,1)\text{ eV}$  und der Vorfaktor zu  $v_0 = (4,3 \pm 1,5) \cdot 10^6\text{ m/s}$  abgeschätzt werden kann.

### 5.3 Diskussion

**Kristallorientierung** Die Wachstumsgeschwindigkeit der Festphasenepitaxie hängt, wie in Abschnitt 2.1.3 bereits betrachtet, stark von der Kristallorientierung des Substrates ab. Csepregi et al. konnten bereits bei Untersuchungen auf Siliciumwafern zeigen, dass  $v_G$  für Kristallorientierungen nahe  $\langle 100 \rangle$  einem Maximum und für  $\langle 111 \rangle$  einem Minimum entgegenstrebt [43]. Erklärt wird die Abhängigkeit durch ein rein geometrisches Argument, wonach nur ein Atom von der amorphen zur kristallinen Phase übergehen kann, wenn bereits zwei nächste Nachbarn im Kristallgitter angrenzen. Folgt man der Argumentation, so besteht die Wachstumsfront aus  $\{111\}$ -Terrassen, da in Richtung  $\langle 111 \rangle$  kein Wachstum vorhergesagt wird (in dieser Wachstumsrichtung können nicht immer zwei nächste Nachbaratome im Kristallgitter sein). Das Wachstum vollzieht sich dann durch das Anlagern von Atomen aus der amorphen Phase entlang von  $\langle 110 \rangle$ -Stufen, die sich auf den  $\{111\}$ -Terrassen bilden. Folglich hängt die Wachstumsrate von der Dichte der  $\langle 110 \rangle$ -Stufen auf  $\{111\}$ -Terrassen ab und kann durch eine einfache Sinus-Abhängigkeit erklärt werden:

$$v_G(\Phi) \propto \sin(\Phi_0 - \Phi) . \quad (5.2)$$

Der Winkel  $\Phi_0$  entspricht dem Winkel zwischen  $\langle 001 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  von  $54,74^\circ$ . Das nicht verschwindende Wachstum in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung wird durch die Bildung von Zwillingkristalliten und dem damit verbundenen Orientierungswechsel erklärt [43]. Gleichung (5.2) kann die experimentell bestimmte Wachstumsrate für  $\varphi_2 = 45^\circ$  und  $0 < \Phi < \Phi_0$  qualitativ erklären. Für andere Werte von  $\varphi_2$  versagt das Modell allerdings.

Wie Custer zeigte, liegt es nahe auch die offenen Bindungen („dangling bonds“) an der Grenzfläche a-Si/c-Si zu beachten [133]. Im c-Si hängt die Flächendichte der dangling bonds an der idealen Grenzfläche c-Si/Vakuum  $N_{\text{DB}}$  von der Kristallorientierung ab und kann im Koordinatensystem der Eulerwinkel für  $0 \leq \Phi \leq 45^\circ$  zu  $N_{\text{DB}}^c(\Phi) = N_{\text{DB}}^{(001)} \cos(\Phi)$  bestimmt werden. Im a-Si hingegen kann man von einem

konstanten  $N_{DB}$  an der Grenzfläche a-Si/Vakuum ausgehen. Bringt man nun diese beiden idealisierten Grenzflächen zusammen, so gibt es an der neuen Grenzfläche a-Si/c-Si je nach Kristallorientierung Unterschiede in der Anzahl der Bindungen (bis zu 32%). Diese Unterschiede können aber im a-Si durch Variationen von Bindungslänge und Bindungswinkel ausgeglichen werden, um die energetisch ungünstigen dangling bonds an der Grenzfläche zu eliminieren [133]. Das Kristallisieren eines Atoms aus der amorphen in die kristalline Phase umfasst dann das Brechen einer a-Si/c-Si-Bindung und die Anlagerung eines Atoms an eine  $\langle 110 \rangle$ -Stufe der c-Si-Grenzfläche. Geht man ferner davon aus, dass das Atom nur Bindungen innerhalb eines bestimmten Radius  $L_B$  eingehen kann, so ist die Wachstumsrate proportional zur Anzahl an möglichen dangling bonds innerhalb dieser Reichweite und es gilt

$$v_G(\Phi) \propto [N_{DB}(\Phi) \cdot \pi L_B^2 - 1], \quad (5.3)$$

wobei man für den Radius die Bindungslänge für Silicium ( $L_B = 2,35 \text{ \AA}$ ) annehmen kann [133]. Die 1 in Gleichung (5.3) steht für die ursprüngliche Bindung. Verbindet man die Gleichungen (5.2) und (5.3) und fügt noch einen empirisch gefundenen linearen Term für  $\varphi_2$  ein, ergibt sich die Wachstumsrate zu

$$v_G(\Phi, \varphi_2) \propto \sin\left(\Phi_0 - \frac{\Phi \cdot \varphi_2}{\varphi_{2,0}}\right) [N_{DB}^{(001)} \cos(\Phi) \cdot \pi L_B^2 - 1] \quad (5.4)$$

mit  $\varphi_{2,0} = 45^\circ$  und einer dangling bond Dichte in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung<sup>7</sup> von  $N_{DB}^{(001)} = 1,36 \cdot 10^{15} \text{ DB/cm}^2$ . In Abbildung 5-1a und b ist Gleichung (5.4) als durchgezogene Linie normiert auf die  $\langle 001 \rangle$ -Wachstumsrate für die verschiedenen Fälle illustriert. Wie man leicht sieht, kann Gleichung (5.4) die gemessene Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Kristallorientierung erklären. Abweichungen zwischen den Messdaten und dem Modell können durch eine zu hoch abgeschätzte Wachstumsrate in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung verursacht worden sein, wie folgende Betrachtung illustriert.

Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die hohen Wachstumsraten in Abbildung 5-1 höhere Fehler aufweisen. Dies liegt zum einen an der geringen zeitlichen Auflösung, die nicht geringer als 30 s gewählt werden konnte. Zum anderen legen die Messkurven des mittleren Grauwertes nahe (siehe Abbildung 4-10b), dass sich in den ersten 5 Minuten der Kristallisation erst einmal ein thermisches Gleichgewicht finden muss. In der Zeit ändert sich demnach die Temperatur und führt zu variierenden Wachstumsraten. Das Wachstum beginnt nach Abbildung 4-10b bei Anwendung der ELR sofort nach Erreichen der durch die Steuerung des Heizers angegebenen Temperatur. Allerdings sind ähnliche Schwankungen der Temperatur, wie in Abbildung 3-5a gezeigt, gerade am Anfang des Prozesses möglich. Schnelle Kristallite würden somit bei einer anderen

<sup>7</sup> In  $\langle 001 \rangle$ -Richtung existieren im fcc-Gitter von Silicium vier offene Bindungen pro Elementarzelle. Mit der Gitterkonstanten von  $a_0 = 5,43 \text{ \AA}$  ergibt sich  $N_{DB}^{(001)} = 4/a^2 = 1,36 \cdot 10^{15} \text{ DB/cm}^2$ .



Temperatur kristallisieren als langsamere. Beide Sachverhalte schränken für hohe  $v_G$  den auszuwertenden linearen Anstiegsbereich der Messkurven ein und haben nur geringe Auswirkungen auf langsamere Kristallite. Eine Wiederholung der Messungen bei geringerer Temperatur wäre eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen.

**Transmissionsmessung** Qualitativ lassen sich die Transmissionskurven in Abbildung 5-2a folgendermaßen verstehen. Zu Beginn fällt die Transmission  $T$  durch die erhöhte Absorption des a-Si bei Erhöhung der Temperatur ab (besser zu erkennen in Abbildung 3-5a) [134]. Ist die Kristallisationstemperatur erreicht, erhöht sich im weiteren Verlauf  $T$  im Zuge des stetigen Umwandeln von a-Si in c-Si. Dabei wird mit zunehmendem Anteil des c-Si am gesamten Schichtsystem  $T$  höher, da kristallines Silicium bei  $\lambda = 808$  nm weniger absorbiert als amorphes. Die Wachstumsrate hängt von der Orientierung ab. Dementsprechend nimmt der Anstieg der Transmissionskurve mit zunehmender Zeit ab, da die schnellen Kristallite die Oberfläche erreichen und die Phasenumwandlung nur noch von langsameren Kristalliten getragen wird. Am Ende erreicht die Transmissionskurve die Sättigung, die gleichermaßen das Ende der Kristallisation anzeigt. Interferenzerscheinungen können bei keiner Messung nachgewiesen werden. Die Ursache dafür ist durch die polykristalline Natur der Keimschicht gegeben, wie im Folgenden erläutert wird.

Nutzt man die in Anhang B vorgestellte Methode zur Bestimmung der Transmission von einem Mehrschichtsystem auf einem Substrat, kann man die zeitliche Entwicklung von  $T$  nachvollziehen. Im vorliegenden Fall besteht das Mehrschichtsystem aus drei Schichten: dem a-Si ( $d_1, \hat{n}_1$ ), der kristallinen Keimschicht ( $d_2, \hat{n}_2$ ) und der Siliciumnitridschicht ( $d_3, \hat{n}_3$ ). Betrachtet man einen Kristallit separat, so kann man dessen Transmission  $T_i$  gemäß der Gleichungen (A5)-(A10) bestimmen. Mit zunehmendem Kristallisationsfortschritt ändern sich die Schichtdicken  $d_1$  und  $d_2$ . Nimmt man eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit  $v_G$  an, ergeben sich  $d_1(t) = d_a - v_G t$  und  $d_2(t) = d_k + v_G t$ . Die Zeit ist durch  $t \leq d_a/v_G$  begrenzt. Durch die kontinuierliche Änderung der Schichtdicken ändert sich auch die charakteristische Matrix des Gesamtsystems (Gleichungen (A7) und (A8)). In Abbildung 5-4 ist die Änderung von  $T_i$  eines Kristallits bei der Kristallisation von  $d_a = 1 \mu\text{m}$  a-Si auf  $d_k = 200$  nm Keimschicht angegeben (schwarze Kurve). Genutzt wurden Brechungsindex und Extinktionskoeffizient aus der Tabelle A.1 im Anhang A.1. Die Transmission ist hier ab ca. 60 min durch die Interferenz geprägt.

Im Experiment wird ein Laser benutzt, der am Ort der Probe einen Fokus mit 2 mm Durchmesser besitzt und somit mehr als einen Kristallit durchstrahlt. Um die theoretische Transmissionskurve realistischer zu berechnen, muss demnach die Überlagerung der Transmissionskurven mehrerer Kristallite mit unterschiedlichen Wachstumsraten erfolgen. Setzt man voraus, dass jeder Kristallit die gleiche Fläche besitzt, ergibt sich die Gesamttransmission  $T$  zu

$$T(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N T_i(t, v_G). \quad (5.5)$$

Nimmt man weiterhin an, dass die Kristallorientierung der vom Laser erfassten Kristallite gleichmäßig den Wertebereich von  $0 < \Phi < 45^\circ$  und  $0 < \varphi_2 < 45^\circ$  umfasst, so kann man mit Gleichung (5.4) die Wachstumsrate der einzelnen Kristallite bestimmen. Die Ergebnisse der Gesamttransmission sind ebenfalls in Abbildung 5-4 zu sehen. Es wird daraus ersichtlich, dass schon bei 25 Kristalliten im Messbereich des Lasers kaum noch Interferenz nachgewiesen werden kann. Realistischer sind allerdings 100 Kristallite und mehr. Für diesen Fall sind Interferenzerscheinungen mit dem experimentellen Aufbau auf keinen Fall mehr nachweisbar. Qualitativ ähneln sich die theoretische Kurve in Abbildung 5-4 für 100 Kristallite und die gemessenen Transmissionskurven aus Abbildung 5-2a.

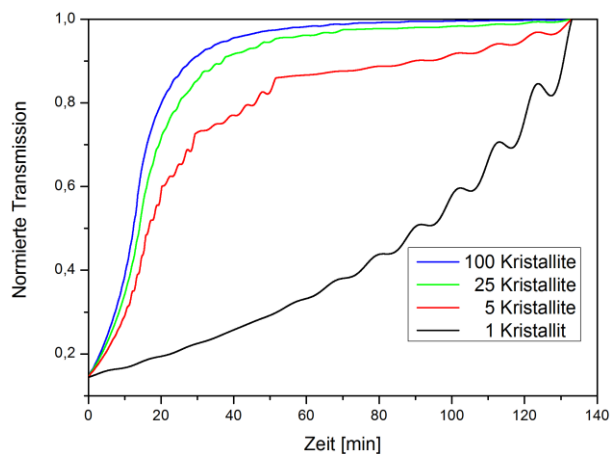


Abbildung 5-4 Theoretischer Verlauf der Transmission (s-Polarisation) beim epitaktischen Wachstum einer polykristallinen Keimschicht bei Betrachtung von Vielschichtinterferenz mit unterschiedlicher Anzahl der Kristallite ( $d_a = 1 \mu\text{m}$ , Kristallorientierungen  $0 < \Phi < 45^\circ$ ,  $0 < \varphi_2 < 45^\circ$ ).

Unterschiede zwischen theoretischer und experimenteller Transmissionskurve können auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. So findet beim theoretischen Verlauf weder das unpolarisierte Licht des Lasers noch die Streuung an den Kristalliten Beachtung. Auch Temperaturunterschiede zwischen dem Mikroskopheizer und dem Rohrfen können zu Unterschieden der Wachstumsrate der Kristallite führen. Ferner ist in Abbildung 4-3 und Abbildung 4-10b zu erkennen, dass die in Abschnitt 5.1 bestimmte Wachstumsrate erst nach einem Übergangsbereich mit verminderter Rate ihren Gleichgewichtswert erreicht. Damit erklären sich insbesondere Abweichungen zwischen Theorie und Experiment im Anfangsstadium der Kristallisation.

**Variation der a-Si-Schichtdicke** Die Variation der a-Si-Schichtdicke ergibt eine lineare Abhängigkeit der Kristallisationszeit von der kristallisierten Schichtdicke. Dieses Ergebnis überrascht nicht und spiegelt eine konstante Wachstumsrate der einzelnen Kristallite wieder. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von  $v_K = (9,2 \pm 0,4) \text{ nm/min}$  wird maßgeblich von den langsamsten Kristalliten während der Festphasenkristallisation, d.h. den  $\langle 111 \rangle$ -Kristalliten, bestimmt. Dieser Wert ist geringfügig kleiner als die

geringste in Abschnitt 5.1 bestimmte Wachstumsrate von  $v_G = (12,0 \pm 0,2) \text{ nm/min.}$ <sup>8</sup> Dieser Unterschied kann durch eine abweichende Kristallisationstemperatur zwischen Mikroskopheizer und Rohrofen erklärt werden. So führt gemäß Gleichung (2.5) schon eine Temperaturabweichung von  $\Delta T = T_2 - T_1 = 6 \text{ K}$  zur gemessenen Abweichung ( $g^* = 2,8 \text{ eV}$ ,  $T_1 = 862 \text{ K}$ ,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ).

Ein weiterer interessanter Punkt ist, dass die Kurve der linearen Regression nicht durch den Koordinatenursprung verläuft. Naheliegender erscheint die Annahme einer Verzögerungszeit vor dem Wachstum, wie sie bei ausschließlich nasschemischer Reinigung festgestellt wurde. Eine Verzögerungszeit konnte bei Anwendung der Excimerlaser-Reinigung allerdings nicht beobachtet werden (siehe Abschnitt 4.3.4). Die Ursache dafür ist eher im zweistufigen Wachstum der  $\langle 111 \rangle$ -Kristallite zu suchen. Da diese die Dauer der Kristallisation bestimmen, müsste sich das zweistufige Wachstum mit bilinearer Wachstumsrate auch in Abbildung 5-2b zeigen (sofern die kristallisierten Schichtdicken klein genug sind). Geht man von einem temperaturunabhängigen Verhältnis der zwei Wachstumsgeschwindigkeit der  $\langle 111 \rangle$ -Kristallite aus, so kristallisieren diese im Rohrofen anfangs mit einer Rate von  $v_G = (1,72 \pm 0,14) \text{ nm/min.}$  Eine Gerade mit dieser Geschwindigkeit als Anstieg würde die Regressionsgeraden in Abbildung 5-2b bei  $t = (65,7 \pm 5,1) \text{ min}$  schneiden, womit ca.  $(113 \pm 9) \text{ nm}$  des a-Si mit der geringen Wachstumsrate kristallisieren würden. Dieser Wert entspricht in etwa den  $100 \text{ nm}$ , die von Csepregi et al. für die Dicke des mit geringer Wachstumsrate kristallisierten a-Si bestimmt wurden [43].

Ziel der Untersuchung war neben der Bestimmung der Kristallisationsrate auch herauszufinden, welche a-Si Schichtdicke man maximal kristallisieren kann. Eine Begrenzung durch das Einsetzen von spontaner Keimbildung konnte hierbei nicht festgestellt werden. Statt einer Begrenzung durch Keimbildung wurden bereits nach der Abscheidung Risse im a-Si für  $d_a > 3 \mu\text{m}$  festgestellt. Die Risse können durch Zugspannung im a-Si verursacht werden, wie sie von Kim et al. bei Elektronenstrahlverdampfung von a-Si auf thermisch oxidierten Siliciumwafern beobachtet wurden [135]. Die Zugspannung nimmt den Autoren zufolge linear mit Erhöhung der Abscheidetemperatur ab. Eine aus der Spannung abgeleitete kritische a-Si-Schichtdicke liegt demnach für  $T_{\text{dep}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  bei  $1 \dots 2 \mu\text{m}$  und somit in der Größenordnung der in dieser Arbeit rissbehafteten a-Si-Schichtdicken. Die einfachste Möglichkeit die Risse zu umgehen wäre sicherlich die Abscheidetemperatur zu erhöhen. Damit einhergehend kann aber zum einen die Excimerlaser-Reinigung beeinflusst werden (siehe Abschnitt 4.3.3). Zum anderen kann eine Erhöhung von  $T_{\text{dep}}$  die Bildung von Keimen im a-Si negativ beeinflussen, da bei Elektronenstrahlverdampfung von a-Si die Zeitverzögerung vor Einsetzen der spontanen Keimbildung erheblich durch die Abscheidetemperatur beeinflusst wird. So verkürzt

---

<sup>8</sup> Die  $\langle 111 \rangle$ -Kristallite wachsen den Großteil mit der zweiten, höheren Wachstumsrate, weswegen die verringerte Wachstumsrate zu Beginn des Wachstums hier keine Beachtung findet.

sich beispielsweise die Keimverzögerungszeit von 4,5 h auf 3,5 h, wenn man die Abscheidetemperatur von 150 °C auf 200 °C erhöht [25].

**Kristallisationstemperatur** Die Variation der Kristallisationstemperatur zeigt die in Abschnitt 2.1.3 angegebene Arrhenius-Abhängigkeit. Die mit  $g^* = (2,8 \pm 0,1)$  eV bestimmte Aktivierungsenergie liegt geringfügig über dem Wert von Olson und Roth von  $(2,68 \pm 0,05)$  eV [29]. Andere Gruppen konnten die Aktivierungsenergie zu  $(2,3 \pm 0,1)$  eV [43],  $(2,84 \pm 0,05)$  eV [136] und 2,85 eV [137] bestimmen. Eine mögliche Fehlerquelle bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie liegt in der Temperaturmessung begründet. Bei den hohen Temperaturen über 600 °C können die Kristallisationsraten durch das Überspringen der Temperatur kurz nach Positionierung des Probenhalters (siehe Abbildung 3-5a) während eines großen Teils der Kristallisation höher sein als angenommen. So ist beispielsweise bei  $T_K = 637$  °C die Kristallisation bereits nach etwa 40 min beendet, wobei in Abbildung 3-5a das Einschwingen mindestens 25 min dauert. Angesichts des kleinen Temperaturbereichs und der geringen Anzahl der Messungen reiht sich das Ergebnis in Hinblick auf bereits veröffentlichte Literaturwerte sehr gut ein.

Der Vorfaktor von  $v_0 = (4,3 \pm 1,5) \cdot 10^6$  m/s liegt ebenfalls in der Größenordnung anderer Studien [29]. Da der Vorfaktor aber von der Kristallorientierung abhängt [43], kann kein direkter Vergleich zu Literaturwerten vorgenommen werden. Die veröffentlichten Werte beziehen sich im Allgemeinen auf Experimente mit (100)-Siliciumwafern, bei denen der Vorfaktor verglichen zu anderen Orientierungen ein Maximum annimmt.

## 6 Herstellung von Mesa-Solarzellen

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Festphasenkristallisation der laserkristallisierten Keimschichten aus den vorigen Kapiteln, werden nun Mesa-Solarzellen untersucht. Dabei wird der Einfluss einiger Zellparameter auf die wichtigen photovoltaischen Größen Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und Kurzschlussstromdichte  $I_{SC}$  näher diskutiert. Es wurde darauf geachtet, innerhalb einer Messreihe die Herstellungsbedingungen möglichst vergleichbar zu halten. Das bedeutet für eine Messreihe beispielsweise die Verwendung von Keimschichten aus einer Beschichtung, die zusätzlich für alle Proben auf das gleiche Glassubstrat erfolgte.

Um die limitierenden Faktoren der Mesa-Solarzellen zu bestimmen, wurden numerische Simulationen zur Lösung der Gleichungen (2.6) - (2.9) benutzt. Im Rahmen der Arbeit wurden diese mit der Software PC1D Version 5.9 gemacht, die den Ladungsträgertransport eindimensional unter Vorgabe von Materialparametern bestimmt [53]. Verwendung finden dabei die Materialdaten von multikristallinem Silicium und den Werten aus Tabelle A.3 im Anhang A.2.

Entsprechend der Ergebnisse der Kapitel 4 und 5 werden die Mesa-Solarzellen mit einer standardmäßigen Reinigung der Keimschichten mittels Piranha-Reinigung und Excimerlaser-Reinigung (siehe Beginn von Kapitel 5) hergestellt. Die Festphasenkristallisation aller Proben einer Messreihe erfolgte danach im Kastenofen unter Schutzgasatmosphäre bei  $T_K = 590\text{ °C}$  für ca. 16 h.

*Tabelle 6-1 Abscheideparameter für die Proben variierender Absorberschichtdicke.*

	Keimschicht (BSF)	Absorber	Emitter
Schichtdicke (nm)	200	980...2730	200
Dotierung ( $\text{cm}^{-3}$ )	$5 \cdot 10^{19}$ (Bor)	$10^{17}$ (Bor)	$5 \cdot 10^{18}$ (Phosphor)

### 6.1 Variation der Absorberdicke

Zu Beginn der Parametervariation wird der Einfluss der Schichtdicke des Absorbers auf die Kennwerte der Solarzellen untersucht. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 6-1 angegeben. Die Keimschicht dient dabei wegen der hohen Dotierung als Back Surface Field (BSF). Es wurden bei jeder Beschichtung zwei Keimschichten beschichtet. Nachfolgend wurde an einer Probe die Leerlaufspannung jeweils nach den Optimierungsschritten (RTA und Wasserstoffpassivierung) gemessen, die zweite Probe erhielt

am Ende eine Kontaktierung. Somit können sowohl der Einfluss der Optimierungsschritte beurteilt als auch IV-Kennlinien gemessen werden. Die Beleuchtung erfolgte stets durch das Substrat.

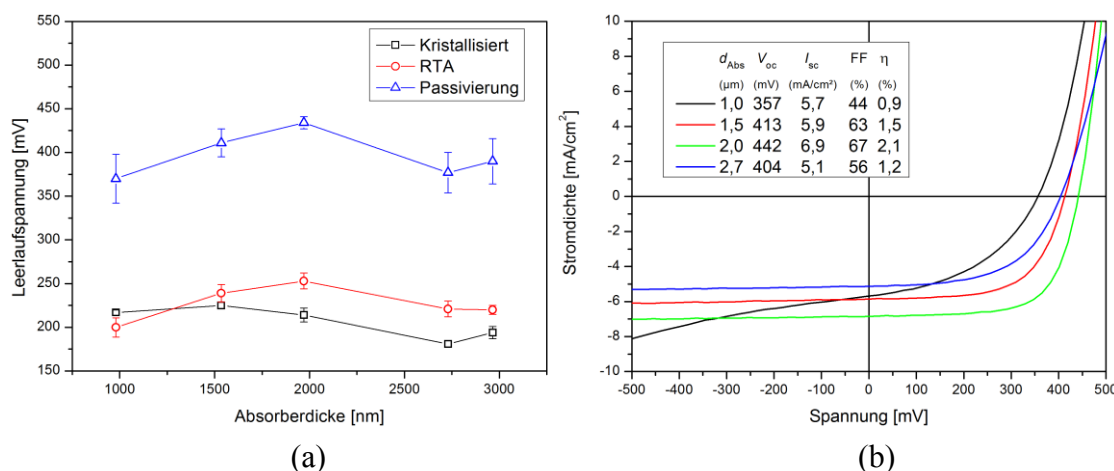


Abbildung 6-1 Ergebnisse der Variation der Absorberschichtdicke. (a) Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Absorberdicke nach den verschiedenen Prozessschritten. (b) IV-Kennlinien von Zellen variierender Schichtdicke nach der Kontaktierung.

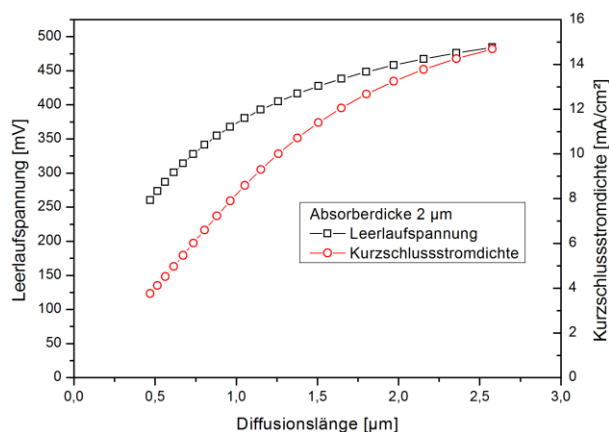


Abbildung 6-2 Simulierte Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte bei verschiedenen Diffusionslängen im 2 µm dicken Absorber.

Die Ergebnisse der Variation sind in Abbildung 6-1 dargestellt. Angegeben werden hier die über 15 Mesa-Solarzellen gemittelte Leerlaufspannung und die Standardabweichung sowie die vermessenen IV-Kennlinien. In Abbildung 6-1a wird ersichtlich, dass die Proben nach der Kristallisation eine Leerlaufspannung von ca. 200 mV aufweisen. Durch den RTA-Schritt erhöht sich die Leerlaufspannung im Allgemeinen um 5...15%. Nur bei der geringsten Absorberschichtdicke von 980 nm sinkt die Leerlaufspannung in Folge des Hochtemperaturschrittes um ca. 8,5%. Den größeren Einfluss auf die Leerlaufspannung hat die Wasserstoffpassivierung, die eine weitere Erhöhung der Leerlaufspannung um 40...45% bewirkt. Die maximale Leerlaufspannung von  $V_{\text{oc}} = (434 \pm 7)$  mV kann für eine Schichtdicke etwa 2 µm erzielt werden. Die IV-Kennlinien der kontaktierten Proben (Abbildung 6-1b) bestätigen den Trend. Auffällig ist hier, dass der Füllfaktor für die geringste Schichtdicke besonders niedrig ist. Ferner liegen die Kurzschlussstromdichten nur zwischen 5 mA/cm² und 7 mA/cm².

Simuliert man mit Hilfe von PC1D die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit der Diffusionslänge im 2  $\mu\text{m}$  dicken Absorber, ergibt sich ein Verlauf wie in Abbildung 6-2 gezeigt. Der Simulation zur Folge würde man mit einer Diffusionslänge von ca. 1,7  $\mu\text{m}$   $V_{\text{OC}} = 440 \text{ mV}$  und  $I_{\text{SC}} = 12 \text{ mA/cm}^2$  erwarten, was ca. 75% über dem gemessenen Wert von  $I_{\text{SC}}$  liegt.

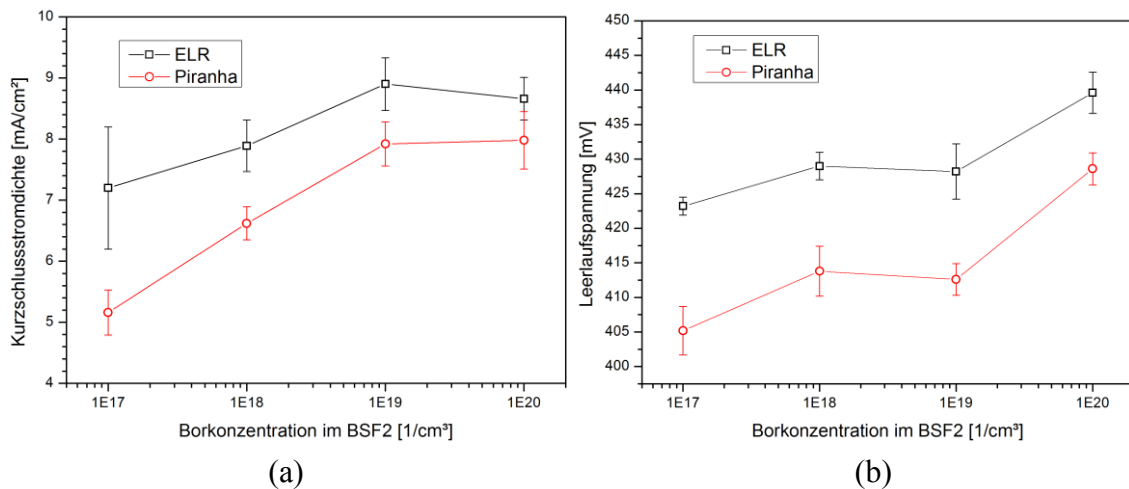


Abbildung 6-3 Einfluss der Dotierung des BSF2 auf (a) die Kurzschlussstromdichte und (b) die Leerlaufspannung.

## 6.2 Einfluss der Grenzflächenrekombination

Eine Erklärung für die geringe Kurzschlussstromdichte ist die Rekombination an der Grenzfläche zwischen Keimschicht und epitaktisch gewachsenem Absorber. Eine Möglichkeit den Verlust an der Grenzfläche zu reduzieren, ist die Abscheidung einer hoch p-dotierten Schicht zwischen BSF und Absorber, hier BSF2 genannt. Auf diese Weise gelangen weniger Elektronen wegen der damit verbundenen Bandverbiegung zum Rekombinationszentrum an der Grenzfläche. Zur Untersuchung des Sachverhaltes wurden Proben mit einem 50 nm dicken BSF2 hergestellt und die Bordotierung des BSF2 zwischen der Absorberdotierung von  $n_{\text{B}} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $n_{\text{B}} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  variiert. Die Absorberdicke liegt für die Proben zwischen 1,4...1,6  $\mu\text{m}$ . Die Proben wurden bei der Herstellung nur halbseitig mit der Excimerlaser-Reinigung behandelt, so dass auch ein Vergleich zwischen Piranha-Reinigung und der ELR-Reinigung durchgeführt werden kann. Abbildung 6-3 illustriert den Einfluss der Dotierung des BSF2 auf die Kurzschlussstromdichte und die Leerlaufspannung.

Abbildung 6-3a dokumentiert den starken Anstieg der Kurzschlussstromdichte für beide Behandlungen der Keimschichten. Im ELR-Bereich steigt die Kurzschlussstromdichte von  $(7,2 \pm 1,0) \text{ mA/cm}^2$  auf fast  $(8,9 \pm 0,4) \text{ mA/cm}^2$ . Auch im ausschließlich nasschemisch behandelten Bereich steigt der Strom von  $(5,2 \pm 0,4) \text{ mA/cm}^2$  auf  $(8,0 \pm 0,5) \text{ mA/cm}^2$ . Im Gegensatz dazu ändern sich die Leerlaufspannungen (Abbildung 6-3b) bei Veränderung der BSF2-Dotierung von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  auf  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  nur

geringfügig, erst bei weiterer Erhöhung auf  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  werden Maximalwerte erreicht (ELR  $V_{OC} = (440 \pm 3) \text{ mV}$  und Piranha  $V_{OC} = (429 \pm 2) \text{ mV}$ ).

### 6.3 Variation der Absorberdotierung

Ein weiterer Grund für die geringe Kurzschlussstromdichte liegt wohlmöglich in der Dotierung des Absorbers. Aus diesem Grund wurden Proben mit unterschiedlicher Dotierung des Absorbers hergestellt. Dabei wurde wie im Abschnitt 6.2 ausgeführt ein 50 nm dickes BSF2 mit einer Dotierung von  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  eingefügt, um den Einfluss der Grenzflächenrekombination zu verringern. Die Schichtdicke des Absorbers lag im Bereich 1,4...1,5  $\mu\text{m}$ . Die Dotierung des Absorbers wurde durch Variation der Temperatur der Bor-Effusionszelle geändert. In der Tabelle 6-2 sind die Parameter der Proben zusammengefasst. Es wurden immer zwei Proben zusammen beschichtet, eine erhielt zur Optimierung RTA und Wasserstoffpassivierung, die zweite Probe nur die Wasserstoffpassivierung.

*Tabelle 6-2 Ergebnisse der CV-Messung.*

$T_B$ (°C)	$n_B$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$n_A$ ohne RTA ( $\text{cm}^{-3}$ )	$n_A$ mit RTA ( $\text{cm}^{-3}$ )
20	undotiert	$(9,1 \pm 0,7) \cdot 10^{15}$	-
1580	$1,0 \cdot 10^{16}$	$(3,4 \pm 1,0) \cdot 10^{15}$	$(3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{15}$
1690	$5,6 \cdot 10^{16}$	$(7,5 \pm 0,3) \cdot 10^{15}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$
1740	$1,2 \cdot 10^{17}$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{16}$	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{16}$
1850	$6,7 \cdot 10^{17}$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{17}$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{17}$

Nach der Anwendung der Optimierungsverfahren und der Kontaktierung wurde die Ladungsträgerkonzentration aller Proben mittels CV-Messungen bestimmt (gemessen mit dem Impedanzmessgerät Wayne Kerr 6500B). Dabei wurden auf jeder Probe fünf Flächen ausgewählt und ausgewertet. Die Standardabweichung ist in Tabelle 6-2 als Fehler angegeben. Abbildung 6-4a zeigt beispielhaft das Ergebnis einer CV-Messung, wobei hier  $C^{-2}$  in Abhängigkeit der angelegten Spannung in Sperrrichtung gezeigt wird. Außerdem ist in Abbildung 6-4a die lokale Ladungsträgerkonzentration  $n_{lok}$  in Abhängigkeit der Breite der Raumladungszone  $w$  dargestellt, die sich nach [138] über

$$n_{lok}(w) = -\frac{2}{e\epsilon_0\epsilon A^2} \left( \frac{dC^{-2}}{dV} \right)^{-1} \quad (6.1)$$

bestimmen lässt, wobei  $\epsilon = 11,9$  die Dielektrizitätszahl für Silicium und  $A$  die Fläche der gemessenen Mesa-Solarzelle ist. Die Breite der Raumladungszone  $w$  lässt sich aus



der gemessenen Kapazität  $C$  zu  $w = \varepsilon_0 \varepsilon A / C$  abschätzen. In dem Beispiel aus Abbildung 6-4a wird deutlich, dass sich die lokale Ladungsträgerkonzentration bei Annäherung an den pn-Übergang verringert. Für die Bestimmung der mittleren CV-Ladungsträgerkonzentration des Absorbers  $n_A$  wurde der Anstieg der linearen Bereiche der  $C^{-2}$ -V-Kurven bestimmt und dieser konstante Anstieg in Gleichung (6.1) eingesetzt. In Abbildung 6-4b ist die so bestimmte mittlere Ladungsträgerkonzentration  $n_A$  über der Bordotierung aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass  $n_A$  im Absorber immer unterhalb der Bordotierung liegt. Ferner unterscheidet sich  $n_A$  von Proben, die keinen RTA-Prozess erhalten haben kaum von Proben, die standardmäßig, d.h. mit RTA-Prozess, hergestellt wurden. Zusätzlich zu den Bordotierten Proben wurde eine Probe hergestellt, bei der keine beabsichtigte Dotierung erfolgte. Das Niveau der Ladungsträgerkonzentration dieser Messung ist in Abbildung 6-4b als gepunktete Linie dargestellt.

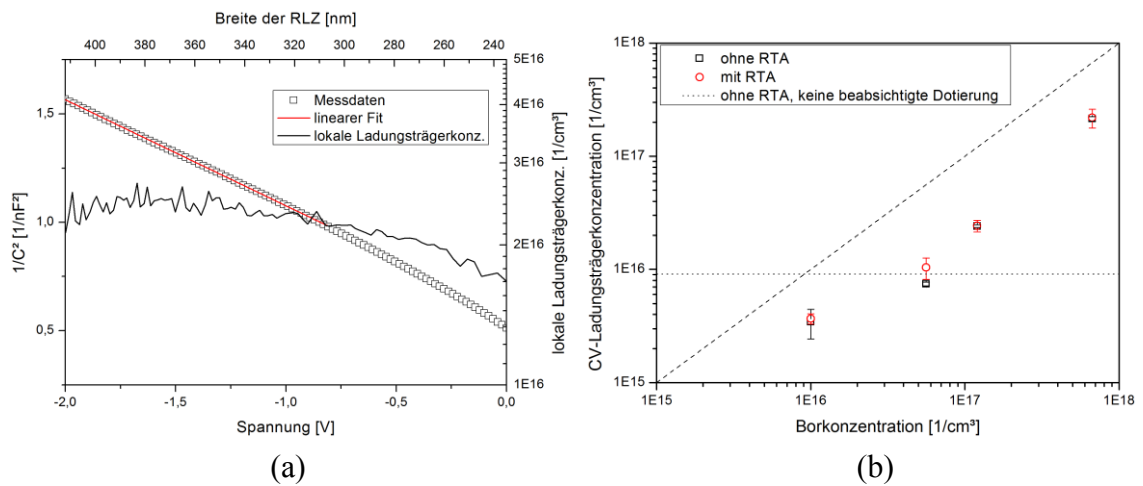


Abbildung 6-4 CV-Messungen an Mesa-Solarzellen verschiedener Absorberdotierung. (a) Beispielmessung einer Mesa-Solarzelle. Zur Bestimmung der CV-Ladungsträgerkonzentration  $n_A$  wurde nur der lineare Teil der Kurve verwendet. (b)  $n_A$  in Abhängigkeit der Bordotierung.

Nach der Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration wurden die Proben mit dem Sonnensimulator vermessen. Die gemittelten Werte für die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte sind für die standardmäßig hergestellten Proben (mit RTA) in Abbildung 6-5 abgebildet. Die Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration bewirkt demzufolge eine Erhöhung von  $V_{OC}$  bei gleichzeitiger Reduzierung von  $I_{SC}$ . Die maximale Kurzschlussstromdichte wird bei einer Ladungsträgerkonzentration von ca.  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  mit  $(12,1 \pm 0,5) \text{ mA/cm}^2$  erreicht.

## 6.4 Diskussion

**Absorberdicke** Die Anwendung der in der Literatur vorgeschlagenen Optimierungsverfahren zeigt auch beim vorliegenden Zellsystem eine positive Wirkung. Beim RTA-Prozess werden die Proben für 90 s bei etwa 900 °C getempert. Die Verbesserung

der Leerlaufspannung lässt sich dabei auf verschiedene Prozesse zurückführen. Eine Möglichkeit ist die Aktivierung von Dotanten im Absorber, d.h. die Diffusion von Dotieratomen von Zwischengitterplätzen auf Positionen im Siliciumkristallgitter. Bei der Festphasenkristallisation von a-Si, das mittels PECVD abgeschieden wurde, konnte durch einen RTA-Prozess  $n_A$  im Bor-dotierten Absorber vergrößert werden [61]. Die Erhöhung von  $n_A$  im Absorber führt unter Annahme des Eindiodenmodells nach den Gleichungen (2.11) und (2.12) zu einer Erhöhung der Leerlaufspannung, da der Sperrsättigungsstrom invers proportional zur Absorberdotierung ist.

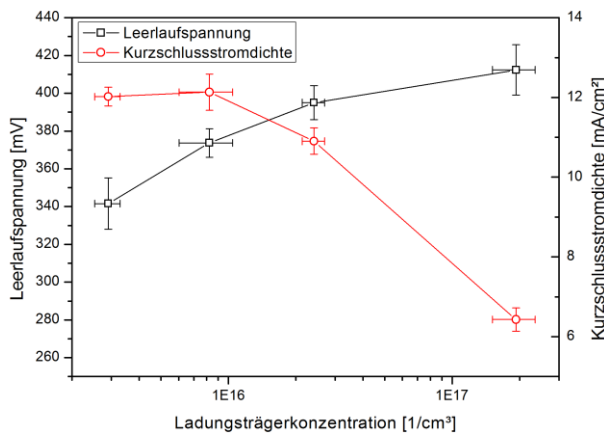


Abbildung 6-5 Änderung der Leerlaufspannung und der Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit von  $n_A$ . Aufgetragen sind nur die Ergebnisse der Proben, die standardmäßig, d.h. mit RTA-Prozess, hergestellt wurden.

Eine weitere Erklärung für den positiven Effekt des RTA-Prozesses liegt im Ausheilen von Defekten begründet [78,79,139]. Das Ausheilen bewirkt die Erhöhung der Diffusionslänge im Absorber und nach Gleichung (2.12) die Erniedrigung des Sperrsättigungsstromes. Die meisten Autoren schließen auf Grund der Erhöhung der Leerlaufspannung [78,79] auf eine Verringerung der Defektdichte. Direkte Nachweise für die Verringerung von Defekten an polykristallinem Silicium durch RTA Prozesse sind eher selten. So konnte mit Hilfe von Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) eine Verringerung der dangling bond Dichte (an Korngrenzen oder Versetzungen) gezeigt werden [59]. Im Gegensatz dazu führen Brazil et al. aus, dass mit TEM-Untersuchungen keine strukturellen Änderungen durch einen RTA-Prozess an polykristallinen Siliciumschichten nachgewiesen werden können [140]. Welcher Prozess der dominierende Faktor bei der Verbesserung der Leerlaufspannung darstellt, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Allerdings deuten Untersuchungen zur Ladungsträgerkonzentration des Absorbers im Abschnitt 6.3 darauf hin, dass die Aktivierung von Dotanten eher geringen Einfluss auf die Verbesserung der Leerlaufspannung hat.

Es wird in Abbildung 6-1a weiterhin deutlich, dass die Wasserstoffpassivierung den größeren Effekt zur Steigerung der Leerlaufspannung hat. Bei diesem Prozess sind die grundlegenden Prozesse weitgehend verstanden. Die Verbesserung von  $V_{OC}$  wird dadurch erklärt, dass die im Plasma generierten Wasserstoffatome in das polykristalline Silicium diffundieren und sich dort an offene Siliciumbindungen anlagern. [77,92]. Auf diese Weise wird die Rekombinationsgeschwindigkeit von ausgedehnten Defekten wie

Korngrenzen und Versetzungen verringert und die effektive Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger erhöht.

Sowohl die Leerlaufspannung als auch die Kurzschlussstromdichte besitzen ein Maximum bei einer Absorberdicke von ca. 2  $\mu\text{m}$ . Die IV-Kennlinien der kontaktierten Proben (Abbildung 6-1b) belegen für den dünnsten Absorber von ca. 1  $\mu\text{m}$  Dicke eine starke Reduzierung des Füllfaktors. Diese ist auf einen niedrigen Parallelwiderstand zurückzuführen. Da bei dieser Absorberdicke der RTA-Prozess zu einer Reduzierung von  $V_{OC}$  führt, ist der niedrige Parallelwiderstand wahrscheinlich eine Folge von Dotantendiffusion, vornehmlich des Phosphors. Nimmt man Literaturwerte für den Diffusionskoeffizienten von Phosphor in einkristallinen Siliciumwafern als Grundlage, ergibt sich für 90 s bei 900 °C eine vernachlässigbare Diffusionslänge von 2...5 nm [128]. Allerdings dienen Korngrenzen als präferierte Diffusionspfade [49,141]. Carnel et al. postulierten für ihre polykristallinen Silicium-Dünnschichtsolarzellen, dass Phosphor während des Eindiffundierens aus einer Suspension bei Temperaturen knapp unter 900 °C entlang der Korngrenzen diffundiert und dort zu einer lokalen n-Dotierung beiträgt [49]. Diffundiert der Phosphor bis zum hoch dotierten BSF, kommt es zu Kurzschlüssen, die den Füllfaktor und letztlich auch die Leerlaufspannung reduzieren.

Der Abfall von Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte bei größeren Absorberdicken als 2  $\mu\text{m}$  kann durch die begrenzte Diffusionslänge der generierten Ladungsträger erklärt werden. Da die Beleuchtung durch das Substrat erfolgt, werden die meisten Ladungsträger sehr weit weg vom pn-Übergang erzeugt. Ist die Diffusionslänge kleiner als die Absorberdicke, kann somit ein Großteil der generierten Elektronen-Loch-Paare den pn-Übergang nicht mehr erreichen und  $V_{OC}$  und  $I_{SC}$  fallen ab.

**Grenzflächenrekombination** Die Einführung einer zusätzlichen hochdotierten p-Schicht zwischen Keimschicht und Absorber hat nach Abbildung 6-3 große Auswirkungen auf die photovoltaischen Parameter, insbesondere auf den Kurzschlussstrom. Eine genauere Betrachtung der Grenzflächenrekombination soll den positiven Effekt nachvollziehbar machen. Betrachtet man einen abrupten idealen  $p^+-p$  Übergang, kann man die effektive Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{eff}$  zu

$$S_{eff} = \frac{N_A D_{n^+} S_B \left( \frac{L_{n^+}}{D_{n^+}} \right) \cosh \left( \frac{d_{BSF}}{L_{n^+}} \right) + \sinh \left( \frac{d_{BSF}}{L_{n^+}} \right)}{N_{A^+} L_{n^+} \cosh \left( \frac{d_{BSF}}{L_{n^+}} \right) + S_B \left( \frac{L_{n^+}}{D_{n^+}} \right) \sinh \left( \frac{d_{BSF}}{L_{n^+}} \right)} \quad (6.2)$$

abschätzen, wobei  $N_A$  und  $N_{A^+}$  die Dotierung im p- bzw.  $p^+$ -Bereich,  $L_{n^+}$  und  $D_{n^+}$  die Diffusionslänge und der Diffusionskoeffizient der Elektronen im  $p^+$ -Bereich,  $d_{BSF}$  die Dicke der Keimschicht (BSF) und  $S_B$  die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit an der Rückseite des BSF sind [50]. Für kleine Diffusionslängen im BSF ( $L_{n^+} \ll d_{BSF}$ ) kann Gleichung (6.2) zu

$$S_{\text{eff}} \approx \frac{N_A D_{n^+}}{N_{A^+} + L_{n^+}} \quad (6.3)$$

vereinfacht werden. Mit einer großzügigen Abschätzung ( $L_{n^+} = 10 \text{ nm}$ ,  $N_A = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{A^+} = 5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und  $D_{n^+} = 2,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) ergibt sich  $S_{\text{eff}} = 2500 \text{ cm/s}$ . Der Wert kann als obere Grenze für einen abrupten idealen  $p^+-p$  Übergang angesehen werden, da kleinere Diffusionslängen im BSF auf Grund der hohen Kristallqualität der Keimschichten unwahrscheinlich sind. Simulationen mit PC1D zufolge kann eine Rekombinationsgeschwindigkeit in dieser Größenordnung nicht die erhaltenen Werte von  $V_{\text{OC}}$  und  $I_{\text{SC}}$  in Abbildung 6-3 erklären. Allerdings kann die Rekombination an der Grenzfläche durch Kristalldefekte und tiefe Störstellen als Folge von Verunreinigungen extrem verstärkt werden [142].

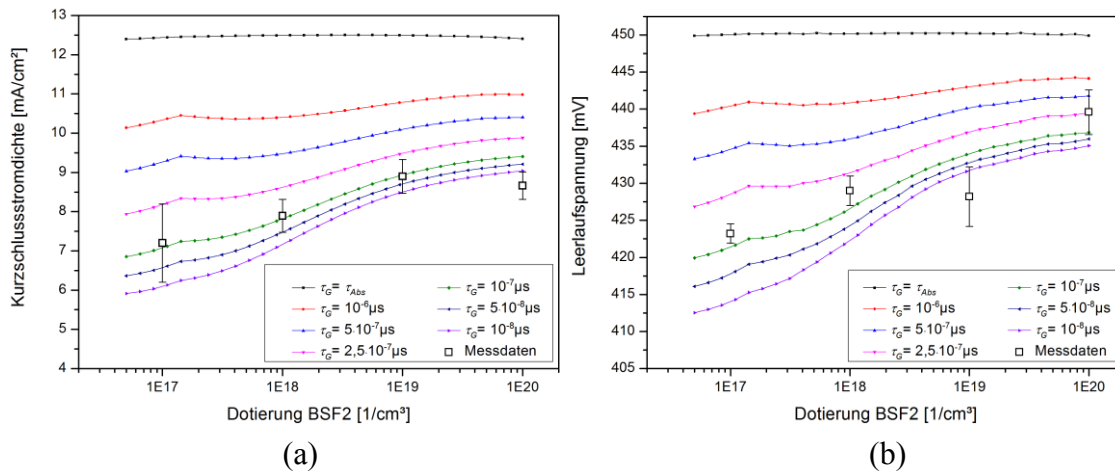


Abbildung 6-6 Simulierter Einfluss der Dotierung einer hochdotierten  $p$ -Schicht zwischen Keimschicht und Absorber für verschiedene Lebensdauern der Grenzschicht  $\tau_G$  auf (a) die Kurzschlussstromdichte und (b) auf die Leerlaufspannung.

Mit Hilfe von PC1D wurde der Einfluss einer Grenzflächenrekombination zwischen Keimschicht und Absorber simuliert, indem zwischen Keimschicht und Absorber eine 5 nm dünne Schicht mit geringer Lebensdauer der Elektronen  $\tau_G$  eingefügt wurde. Zusätzlich wurde zwischen dieser Grenzschicht und dem Absorber ein 50 nm dickes BSF2 eingefügt, das bis auf die Dotierung dieselben Materialeigenschaften wie das Absorbermaterial aufwies. Für den Absorber wurden eine Dotierung von  $n_A = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (durch CV-Messungen bestimmt) und eine Diffusionslänge von  $L_n = 1,7 \mu\text{m}$  angenommen. Die Festlegung der Diffusionslänge beruht im Wesentlichen auf dem Vergleich der maximal gemessenen Leerlaufspannungen aus Abschnitt 6.1 und den simulierten Werten aus Abbildung 6-2. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abbildung 6-6 zusammengefasst. Darin wird die Änderung von  $V_{\text{OC}}$  und  $I_{\text{SC}}$  über der Änderung der Dotierung des eingefügten BSF2 dargestellt.

Zum Vergleich sind zusätzlich zu den simulierten Kurven die Messdaten angegeben. Sowohl  $V_{\text{OC}}$  als auch  $I_{\text{SC}}$  zeigen dabei qualitativ ähnliche Verläufe. Besitzen die Elekt-

ronen in der Grenzschicht dieselbe Lebensdauer wie im Absorber ( $\tau_G = \tau_A = 1,378 \cdot 10^{-3} \mu\text{s}$ ), so hat die Dotierung des BSF keinen signifikanten Einfluss auf  $V_{OC}$  und  $I_{SC}$ . Mit abnehmender Lebensdauer  $\tau_G$  sinken dann  $V_{OC}$  und  $I_{SC}$ , wobei bei einer Erhöhung der Dotierung des BSF2 beide Werte steigen. Hieran erkennt man die Wirksamkeit eines elektrischen Feldes, das ähnlich wie das Back Surface Field die Minoritätsladungsträger von der Rekombinationsquelle abhält und durch die Bandverbiegung am  $p^+$ - $p$ -Übergang entsteht. Den Simulationen zufolge würde eine 5 nm dicke Schicht mit einer Lebensdauer der Elektronen zwischen  $(1 \dots 2,5) \cdot 10^{-7} \mu\text{s}$  die gemessenen Werte erklären.

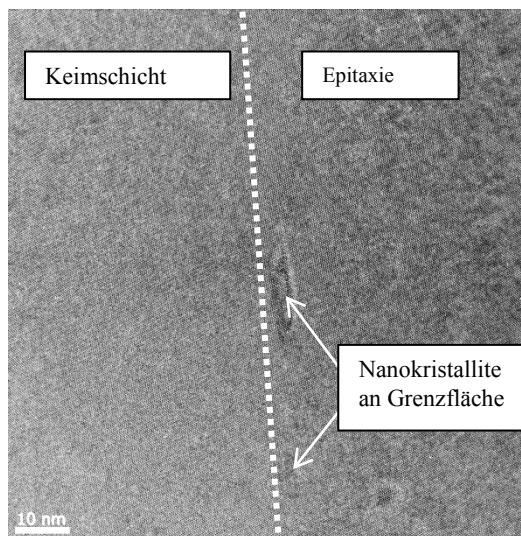


Abbildung 6-7 TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Keimschicht und Absorber (Behandlung mit ELR)

Mögliche Quellen für die Rekombination an der Grenzfläche sind einerseits Kristalldefekte. In Abbildung 6-7 ist eine TEM-Aufnahme abgebildet, die Nanokristallite an der Grenzfläche zeigt. Allerdings ist die Dichte solcher Nanokristallite zu gering, um ausschließlich damit die oben abgeschätzte Rekombination zu erzeugen. Weitere Quellen können Verunreinigungen an der Grenzfläche sein, die tiefe Störstellen bilden. In Abschnitt 4.3 konnte gezeigt werden, dass trotz großer Bemühungen um die Reinigung der Keimschichtoberflächen Fremdatome an der Keimschichtoberfläche verbleiben.

**Absorberdotierung** Die CV-Messungen zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration in den Absorbern  $n_A$  ergab, dass  $n_A$  über große Strecken des Absorbers konstant ist. Allerdings kommt es in der Nähe zum pn-Übergang zu einer leichten Reduzierung der Ladungsträgerkonzentration. Dies ist eine Folge des Herstellungsprozesses. So steigt die Temperatur der Phosphorquelle für die Bildung des Emitters noch während der Abscheidung des Absorbers von  $T_p = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $T_p = 730 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bevor die Heizung der Borquelle ausgeschaltet wird, kommt es somit zur Kompensation von Dotanten, da beide Spezies in ähnlicher Größenordnung vorliegen. Dementsprechend sinkt in der Nähe des pn-Übergangs die effektive Ladungsträgerkonzentration.

Außerdem geht aus Abbildung 6-4b hervor, dass die gemessene Ladungsträgerkonzentration stets geringer als die angestrebte Bordotierung ist. Wahrscheinlich sind die

Dotanten nicht vollständig aktiviert. Auch durch den RTA-Prozess erhöht sich die Ladungsträgerkonzentration nicht signifikant. Für eine effektive Aktivierung der Dotanten muss entweder die RTA-Temperatur erhöht oder die Zeitdauer verlängert werden. Da der RTA-Prozess trotzdem sowohl Leerlaufspannung als auch Kurzschlussstromdichte erhöht, scheint das Ausheilen von Defekten der dominierende Faktor für die Verbesserung zu sein. Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass Gleichung (6.1) nur unter der Voraussetzung gilt, dass die Dotierung des Emitters  $n_E$  viel größer als die des Absorbers ist. Trifft die Voraussetzung nicht zu, wird die gemessene CV-Ladungsträgerkonzentration durch  $n_A n_E / (n_A + n_E)$  ersetzt, weshalb die hohen Ladungsträgerkonzentrationen in Abbildung 6-4b nicht der Absorberdotierung entsprechen.

Die PV-Parameter der untersuchten Proben zeigen einen Verlauf, wie er zu erwarten ist und auch in Untersuchungen an Siliciumwafer-Solarzellen mit p-Absorber beobachtet wurde [143]. Die Erhöhung von  $V_{OC}$  bei Erhöhung von  $n_A$  kann auf das vergrößerte Diffusionspotential zurückgeführt werden, das die obere Grenze für die Leerlaufspannung angibt. Das Diffusionspotential hängt logarithmisch von  $n_A$  ab. Die Erniedrigung von  $I_{SC}$  kann man hingegen auf mehrere Faktoren zurückführen. Einerseits erhöht sich mit der Dotierung auch die Rekombination durch Elektronenstöße (Auger-Rekombination). Dieser Effekt sollte in diesem Dotierbereich allerdings nur geringen Einfluss haben. Den größeren Beitrag liefert die Verbreiterung der Raumladungszone. Durch die Verringerung von  $n_A$  von  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  auf  $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  vergrößert sich  $w$  um fast eine Größenordnung von 65 nm auf 520 nm. Insbesondere bei einer Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger, die kleiner als die Schichtdicke des Absorbers ist, kann die Verbreiterung der Raumladungszone zu größeren Kurzschlussstromdichten führen, da mehr freie Ladungsträger das elektrische Feld in der Raumladungszone erreichen.

Ein ähnlicher Verlauf für  $V_{OC}$  und  $I_{SC}$  in Abhängigkeit der Absorberdotierung konnte mit Solarzellen realisiert werden, die durch Festphasenkristallisation (SPC) hergestellt wurden [65]. Die Autoren konnten ferner nachweisen, dass weitere Erhöhung der Absorberdotierung ( $> 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) zu einer Reduzierung der Leerlaufspannung führt. Hingegen wird bei Festphasenepitaxie mit AIC-Keimschichten und n-Absorbern festgestellt, dass sowohl  $V_{OC}$  als auch  $I_{SC}$  mit abnehmendem  $n_A$  zunehmen [10]. Die Autoren erklären dieses ungewöhnliche Verhalten mit der Zunahme von Defekten bei Erhöhung der Dotierung. Die damit verbundene Reduzierung der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger im Absorber verursacht folglich die Reduktion von Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom.

Zusammenfassend fällt auf, dass vergleichbare Technologien höhere Werte für  $I_{SC}$  erreichen als die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Mesa-Solarzellen (siehe Tabelle 2-2). Die Ursachen für die Diskrepanz sind vielschichtig, wobei im vorigen Kapitel mögliche Quellen angegeben werden konnten. So ist die Rekombination an der Grenz-

fläche für laserkristallisierte Keimschichten anscheinend besonders hoch. Diese Grenzfläche existiert beispielsweise bei SPC- und LPC-Solarzellen nicht, da das komplette Schichtsystem mit einer Abscheidung aufgebracht wird. Bei den vergleichbaren Ansätzen mit Keimschicht wird im Allgemeinen mit AIC-Keimschichten gearbeitet. Diese werden durch einen Festphasenkristallisationsprozess hergestellt, weshalb die Oberfläche wohlmöglich nicht so stark kontaminiert ist wie die der laserkristallisierten Keimschichten.

Es muss an dieser Stelle auch beachtet werden, dass der Zellaufbau nicht ideale Voraussetzungen für hohe Wirkungsgrade bietet. So befindet sich beispielsweise der Emitter auf der zur Beleuchtung abgewandten Seite, wodurch insbesondere die Kurzschlussstromdichte sinkt. Die Leerlaufspannung hingegen reagiert nicht so sensitiv auf die Lage des pn-Übergangs. Allerdings sind der RTA-Prozess und die Wasserstoffpassivierung große Einflussfaktoren dafür. Beide Prozesse müssten zur Optimierung der Solarzellenkennwerte für das vorliegende Schichtsystem angepasst werden.

Wie in Kapitel 4.1 gezeigt, wird die Festphasenepitaxie auf Keimschichten hoher kristalliner Qualität durchgeführt. Es ist also naheliegend, dass Defekte während der Kristallisation des Absorbers eingeführt werden. Diese Defekte führen zu lokal variierender Kristallqualität und in der Summe zur Erniedrigung von  $V_{OC}$  und  $I_{SC}$ . Im folgenden Kapitel wird die lokale Variation der Diffusionslänge der SPE-Schichten genauer analysiert, um die Ursachen der hohen Rekombination zu erklären.

## 7 Lokale Variationen der Diffusionslänge

Anscheinend haben die Mesa-Solarzellen, die wie in Kapitel 6 beschrieben hergestellt wurden, Defizite hinsichtlich der Generierung von Strom. Um einen Einblick in mögliche Rekombinationsmechanismen zu bekommen, werden im folgenden Abschnitt die mittels Festphasenepitaxie gewachsenen Absorber näher untersucht. Dabei kommt neben EBSD und Defektätzen ein weiteres Analyseverfahren hinzu: die Messung des Kurzschlussstroms bei Anregung mit einem Elektronenstrahl (EBIC). Mit dieser Messmethode lassen sich hervorragend örtlich variierende Diffusionslängen im Mikrometermaßstab bestimmen.

### 7.1 Messung der Diffusionslänge mit EBIC

Die Messung des Kurzschlussstroms bei Anregung mit einem Elektronenstrahl ist eine Messmethode, die bereits vor 40 Jahren angewandt wurde [102]. Es lassen sich damit viele wichtige Eigenschaften von Halbleitern bestimmen. Dabei kann mit EBIC beispielsweise die Raumladungszone von Halbleiterdioden sichtbar gemacht werden [68,144], die Aktivität von Korngrenzen [145-147] oder die Diffusionslänge bestimmt werden [148-153]. Verschiedene Messmethoden wurden zur Bestimmung der Diffusionslänge benutzt. Prominente Messmethoden sind die EBIC-Messung am Querschnitt [150-152] oder am Keil<sup>9</sup> [148], bei denen die Diffusionslänge den exponentiellen Abfall des EBIC-Stroms mit zunehmender Entfernung zur Raumladungszone bestimmt. Ein Problem besteht hier bei der Präparation der Flächen, da  $L$  bei schlechter Präparation maßgeblich durch Rekombination an der präparierten Oberfläche bestimmt wird [150,152]. Eine weniger aufwendige Präparation bietet die Messung der Diffusionslänge durch die Auswertung des EBIC-Stroms in Abhängigkeit der Elektronenenergie [149,153]. Da die Eindringtiefe der Elektronen von deren Energie abhängt, kann mit dieser Technik eine lokale Diffusionslänge bestimmt werden. Im Folgenden wird die Extraktion von  $L$  aus der Collection Efficiency  $\eta_{CE}$  in Abhängigkeit der Elektronenenergie nach Kittler et al. erläutert [149]. Die im Allgemeinen örtlich variierende Collection Efficiency gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein generierter Minoritätsladungsträger die Raumladungszone erreicht und zum Strom beiträgt.

---

<sup>9</sup> Der Elektronenstrahl wird dabei über der Querschnittsfläche oder den präparierten Keil geführt. Der EBIC-Strom nimmt je nach Diffusionslänge mit zunehmendem Abstand zur Raumladungszone ab.



### 7.1.1 Theorie

Wie in Abschnitt 3.3.2 kurz erläutert, wird bei einer EBIC-Messung der Elektronenstrahl eines REM über die Oberfläche eines Halbleiters geführt und der lokale EBIC-Strom  $I_{EBIC}$  gemessen (siehe Abbildung 7-1). Dieser ergibt sich durch die Generation von Elektronen-Loch-Paaren, die durch inelastische Stöße der absorbierten Primärelektronen des Elektronenstrahls mit den Valenzbandelektronen entstehen. Zusätzlich ist ein elektrisches Feld im untersuchten Halbleiter notwendig, das in diesem Fall in der Raumladungszone (RLZ) des pn-Übergangs vorliegt.

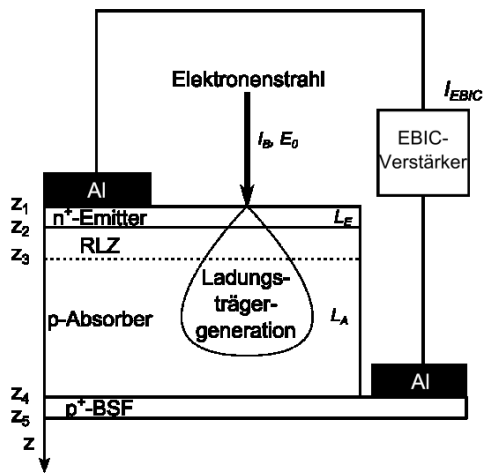


Abbildung 7-1 Schematische Darstellung einer Solarzelle, die mit EBIC untersucht wird.

Die Wechselwirkung von energiereichen Elektronen mit Festkörpern wurde ausgiebig von Everhart et al. untersucht [104]. Demnach hängt die Eindringtiefe der Elektronen  $R_G$  von deren Energie  $E_0$  in Silicium folgendermaßen ab

$$R_G[\mu\text{m}] = 0,0171 \cdot E_0^{1,75}[\text{keV}]. \quad (7.1)$$

Bei der maximalen Elektronenenergie von  $E_0 = 30 \text{ keV}$  ergibt sich nach Gleichung (7.1) eine maximale Eindringtiefe der Primärelektronen von ca.  $R_G = 6,6 \mu\text{m}$ . Die Menge der generierten Ladungsträger hängt neben der Elektronenenergie auch von der Tiefe ab. Die Tiefendosis  $\lambda_D$  kann für Silicium mit einem Polynom abgeschätzt werden [104]

$$\lambda_D\left(\frac{z}{R_G}\right) = \begin{cases} 0,6 + 6,21\left(\frac{z}{R_G}\right) - 12,4\left(\frac{z}{R_G}\right)^2 + 5,69\left(\frac{z}{R_G}\right)^3, & 0 \leq z/R_G \leq 1,1 \\ 0, & z/R_G > 1,1 \end{cases} \quad (7.2)$$

und ist ein Maß für die tiefenabhängige Generationsrate. Ob ein generiertes Elektronen-Loch-Paar zum EBIC-Strom beiträgt, hängt von  $\eta_{CE}$  am Ort der Generation ab. Während in der Raumladungszone ( $z_2 < z < z_3$ )  $\eta_{CE} = 1$  angenommen wird, d.h. jeder generierte Ladungsträger trägt zum EBIC-Strom bei, müssen im neutralen Bereich des

Absorbers und Emitters die Ladungsträger erst zur Raumladungszone diffundieren. Je nach Diffusionslänge und Einfluss der Rekombinationsrate an den Grenzflächen verringert sich somit  $\eta_{CE}$ . Unter der Annahme, dass die untersuchte Probe in x- und y-Richtung unendlich ausgedehnt ist, lässt sich nach [149] der EBIC-Strom  $I_{EBIC}$  als Summe der Beiträge von Emitter, Raumladungszone und Absorber ausdrücken (eine Herleitung findet sich im Anhang C.1):

$$I_{EBIC} = I_E + I_{RLZ} + I_A \quad (7.3)$$

mit

$$I_E = \frac{I_B E_0 (1-f)}{e_i R_G} \int_{z_1}^{z_2} \lambda_D(z/R_G) \frac{\exp\left(\frac{z-z_1}{L_E}\right) - \frac{s_E-1}{s_E+1} \exp\left(-\frac{z_2-z_1}{L_E}\right)}{\exp\left(\frac{z_2-z_1}{L_E}\right) - \frac{s_E-1}{s_E+1} \exp\left(-\frac{z_2-z_1}{L_E}\right)} dz \quad (7.4)$$

$$I_{RLZ} = \frac{I_B E_0 (1-f)}{e_i R_G} \int_{z_2}^{z_3} \lambda_D(z/R_G) dz \quad (7.5)$$

$$I_A = \frac{I_B E_0 (1-f)}{e_i R_G} \int_{z_3}^{z_4} \lambda_D(z/R_G) \frac{\exp\left(\frac{z-z_3}{L_A}\right) - \frac{s_A-1}{s_A+1} \exp\left(-\frac{z_4-z_3}{L_A}\right)}{\exp\left(\frac{z_4-z_3}{L_A}\right) - \frac{s_A-1}{s_A+1} \exp\left(-\frac{z_4-z_3}{L_A}\right)} dz \quad (7.6)$$

Dabei bezeichnet  $I_B$  den Strahlstrom des Elektronenstrahls,  $f$  den Anteil der rückgestreuten Elektronen (für Silicium  $f = 0,1$  [154]) und  $e_i$  die mittlere Primärelektronenenergie, die für die Anregung eines Elektrons in das Leitungsband notwendig ist (für Silicium  $e_i = 3,63$  eV [103]). Abbildung 7-1 illustriert die Bedeutung von  $z_1 \dots z_4$ . Weiterhin sind Materialparameter ausschlaggebend für die Höhe von  $I_{EBIC}$  – die Diffusionslänge im Emitter und Absorber  $L_E$  und  $L_A$  sowie die (reduzierten) Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten  $s_E$  (an der Grenzfläche  $z_1$ ) und  $s_A$  (an der Grenzfläche  $z_4$ ). Die reduzierten Rekombinationsgeschwindigkeiten hängen über  $s_{E/A} = S_{E/A} L_{E/A} D_{E/A}^{-1}$  mit den Rekombinationsgeschwindigkeiten  $S_E$  (bei  $z_1$ ) und  $S_A$  (bei  $z_4$ ) zusammen, wobei  $D_{E/A}$  den Diffusionskoeffizienten im Emitter bzw. Absorber darstellt. In den Gleichungen (7.4)-(7.6) wird vorausgesetzt, dass die Anregung von Elektronen-Loch-Paaren bis zur Tiefe  $z_4$  stattfindet ( $1,1R_G > z_4$ ). Ist gemäß Gleichung (7.1) die Energie der Primärelektronen geringer, müssen die Integrationsgrenzen in den Gleichungen (7.4)-(7.6) entsprechend angepasst werden. Um von Gleichung (7.3) zur Collection Efficiency  $\eta_{CE}$  zu kommen, muss man  $I_{EBIC}$  durch die Menge an Elektronen teilen, die pro Zeiteinheit durch den Primärelektronenstrahl im Silicium generiert werden:

$$\eta_{CE} = \frac{I_{EBIC}}{I_B (1-f) E_0 / e_i} \quad (7.7)$$

Die Gleichungen (7.4)-(7.6) gelten nur unter der Annahme einiger Vereinfachungen, die kurz zusammengefasst werden sollen:

- Die Dotierungen, Diffusionskoeffizienten und -längen im Emitter und Absorber sind konstant.
- Die Probe ist eben, die Schichtdicke überall konstant und in x- und y-Richtung unendlich ausgedehnt.
- Es existiert eine scharf begrenzte Raumladungszone, in der alle generierten Ladungsträger zu  $I_{EBIC}$  beitragen.
- Alle Ladungsträger, die aus den neutralen Gebieten zur Raumladungszone diffundieren tragen zu  $I_{EBIC}$  bei.
- Die Ladungsträger, die im BSF ( $z_4 \dots z_5$ ) generiert werden, tragen wegen der hohen Rekombinationsrate im hoch dotierten Bereich nicht zu  $I_{EBIC}$  bei.
- Die generierte Ladungsträgerdichte ist vernachlässigbar zur Majoritätsladungsträgerkonzentration im Gleichgewicht, d.h. es liegt Niedriginjektion vor.

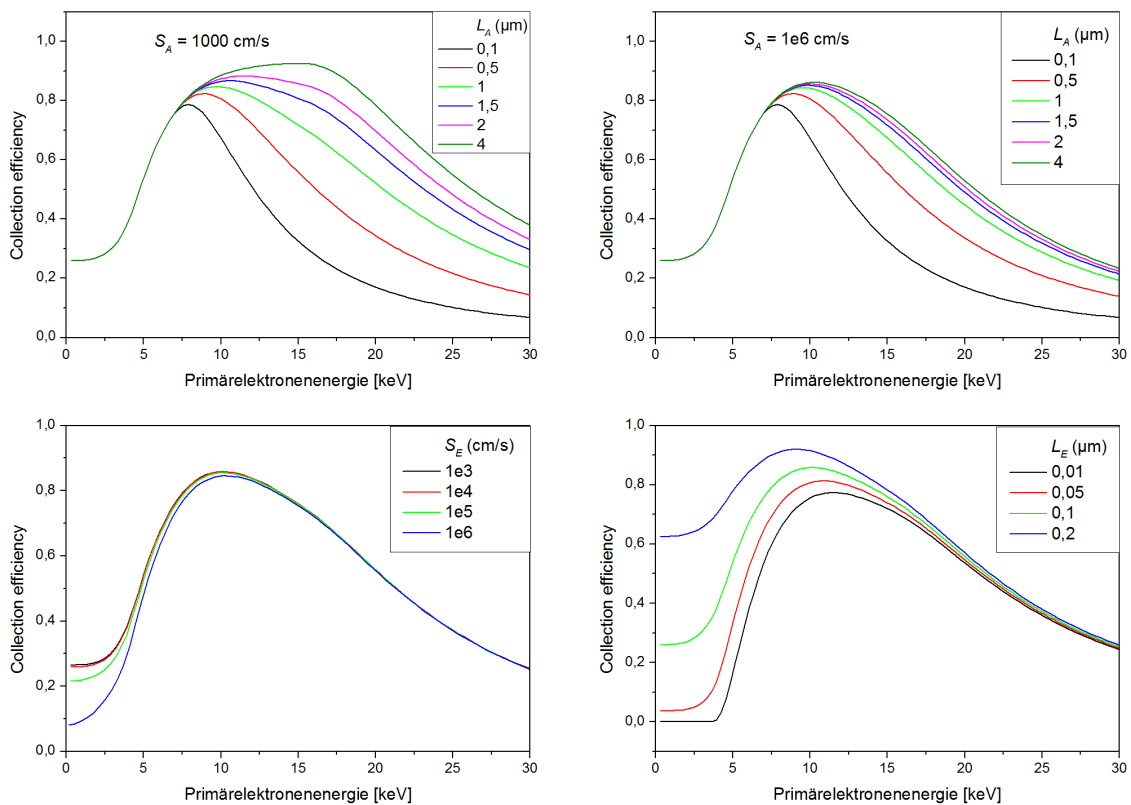


Abbildung 7-2 Einfluss der Fitparameter  $L_E$ ,  $L_A$ ,  $S_E$  und  $S_A$  auf  $\eta_{CE}(E_0)$ . Die festen Parameter und Standardwerte sind  $z_1 = 0$ ,  $z_2 = 0,2 \mu\text{m}$ ,  $z_3 = 0,5 \mu\text{m}$ ,  $z_4 = 2,2 \mu\text{m}$ ,  $L_A = 1,5 \mu\text{m}$ ,  $L_E = 0,1 \mu\text{m}$ ,  $S_E = 10000 \text{ cm/s}$  und  $S_A = 1000 \text{ cm/s}$

### 7.1.2 Messung der Diffusionslänge von dünnen Schichten

Basierend auf den Überlegungen aus Abschnitt 7.1.1 kann man aus der Messung von  $\eta_{CE}$  in Abhängigkeit von  $E_0$  die Diffusionslänge im Absorber und Emitter durch eine nichtlineare Anpassung extrahieren. Weitere Fit-Parameter sind  $S_E$  und  $S_A$ . In Abbildung

7-2 ist der Einfluss der verschiedenen Fitparameter auf den Kurvenverlauf von  $\eta_{CE}(E_0)$  dargestellt. Dabei wurde der Aufbau der Solarelle, d.h.  $z_1 \dots z_4$ , sowie drei Fitparameter konstant gehalten und der verbleibende Parameter variiert. Es ist daraus ersichtlich, dass  $L_E$  und  $S_E$  hauptsächlich im niedrigen Energiebereich die  $\eta_{CE}$ -Kurve beeinflussen.  $L_A$  und  $S_A$  hingegen wirken sich eher bei höheren  $E_0$  aus.

Ein Problem besteht darin, dass sich Oberflächenrekombination und Diffusionslänge beeinflussen, wenn die Diffusionslänge in etwa die Dicke des neutralen Bereiches erreicht. So verändert die Erhöhung von  $S_A$  die  $\eta_{CE}$ -Kurven nur geringfügig, solange  $L_A$  kleiner als  $1,5 \mu\text{m}$  ist (der neutrale Bereich des Absorbers beträgt  $1,7 \mu\text{m}$ ). Es empfiehlt sich deshalb für die Messung von  $L_A$ , den Absorber möglichst groß zu wählen. Für den Emitter ist die Erhöhung der Schichtdicke nicht sinnvoll, weshalb die Extraktion von  $L_E$  nur schwer möglich ist. Allerdings spielt die Diffusionslänge des Emitters auch nur eine untergeordnete Rolle.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle besteht in der Probengeometrie. Während die Gesamtschichtdicke als bekannt vorausgesetzt werden kann, sind insbesondere die Lage und Breite der Raumladungszone nicht bekannt. Allerdings kann mit Hilfe von CV-Messungen neben der Dotierung im Absorber auch die Breite der Raumladungszone ( $w = z_3 - z_2$ ) bestimmt werden. Die Lage wird den Fitergebnissen angepasst.

Zum Abschluss dieses Abschnitts sollen noch einige praktische Punkte zur Bestimmung der Diffusionslänge des Absorbers aus der Collection Efficiency beleuchtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich polykristallines Silicium untersucht. Möchte man die Diffusionslänge eines Kristallits bestimmen, muss man die Messung des EBIC-Stroms möglichst weit weg von Korngrenzen vornehmen. Ähnlich einer Grenzfläche kann man Korngrenzen eine Rekombinationsgeschwindigkeit zuordnen [145,146]. Der EBIC-Strom kann demzufolge durch Rekombination an Korngrenzen reduziert werden. Da mit zunehmender Elektronenenergie  $E_0$  auch die laterale Ausdehnung des Generationsvolumens zunimmt, kann insbesondere bei hohen  $E_0$  der EBIC-Strom auf Grund von Rekombination an Korngrenzen verringert sein. Eine Reduzierung der extrahierten Diffusionslänge  $L_A$  ist die Folge. Nimmt man ein kugelförmiges Anregungsvolumen mit dem Radius  $R_G/2$  an, so wird der Einfluss einer Korngrenze im Abstand  $R_G/2 + L_A$  vernachlässigbar sein.

Um die Gültigkeit der Gleichungen (7.4)-(7.6) zu gewährleisten, muss die Dichte an erzeugten Ladungsträgern  $\Delta p$  vernachlässigbar im Vergleich zur Majoritätsladungsträgerkonzentration im Absorber  $p$  sein (Niedriginjektion:  $\Delta p \ll p$ ). Der Arbeit von Berz et al. zur Folge, kann die maximale Überschussladungsträgerdichte  $\Delta p_{\max}$  bei Anregung mit einem Elektronenstrahl zu

$$\Delta p_{\max} = \frac{G_e}{\pi D_A} \frac{1}{R_G} \quad (7.8)$$

abgeschätzt werden [155]. Gleichung (7.8) gilt nur unter folgenden Annahmen:

1. Die Anregung erfolgt innerhalb einer Kugel (Radius  $R_G/2$ ) mit einer homogenen Generationsrate  $G_e = 4/3 \pi (R_G/2)^3 g_0$ , wobei  $g_0$  die konstante Generationsrate pro Volumenelement angibt.
2. Das Zentrum der kugelförmigen Anregung liegt  $R_G/2$  unterhalb der Oberfläche.
3. Die Diffusionslänge im Halbleiter ist viel größer als der Radius des Anregungsvolumens ( $L_A \gg R_G/2$ )
4. An der Oberfläche tritt keine Grenzflächenrekombination auf.

Während in Siliciumwafern die Bedingung 3 im Allgemeinen erfüllt ist, gilt bei dem hier untersuchten polykristallinen Silicium  $L_A \approx R_G$ . In diesem Fall gilt für den Grenzfall einer verschwindenden Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit im Zentrum des Generationenvolumens (siehe Anhang C.2)

$$\Delta p_{\max} = \frac{6g_0 L_A^2}{\pi D_A R_G^3} \left[ 1 - \left( \frac{L_A}{2R_G} + \frac{R_G}{2L_A} + \frac{3}{4} \right) \exp\left(-\frac{R_G}{2L_A}\right) + \frac{R_G + 2L_A}{4R_G} \exp\left(-\frac{3R_G}{2L_A}\right) \right]. \quad (7.9)$$

Bei realistischen Diffusionslängen (kleiner als  $10 \mu\text{m}$ ) kommt man nach Gleichung (7.9) mit  $I_B = 50 \text{ pA}$  nicht über  $\Delta p \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Dieser Wert liegt ca. zwei Größenordnungen unterhalb der Dotierung des Absorbers von  $n_A \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und die Bedingung für Niedriginjektion ist daher erfüllt. Ferner fällt  $\Delta p_{\max}$  mit zunehmender Elektronenenergie stark ab, so dass im entscheidenden Energiebereich Niedriginjektion gewährleistet ist (Abbildung 2b, Anhang A.2). Die Generationsrate wurde mittels

$$g_0 = \frac{E_0 I_B (1 - f)}{e \cdot e_i} \quad (7.10)$$

bestimmt.

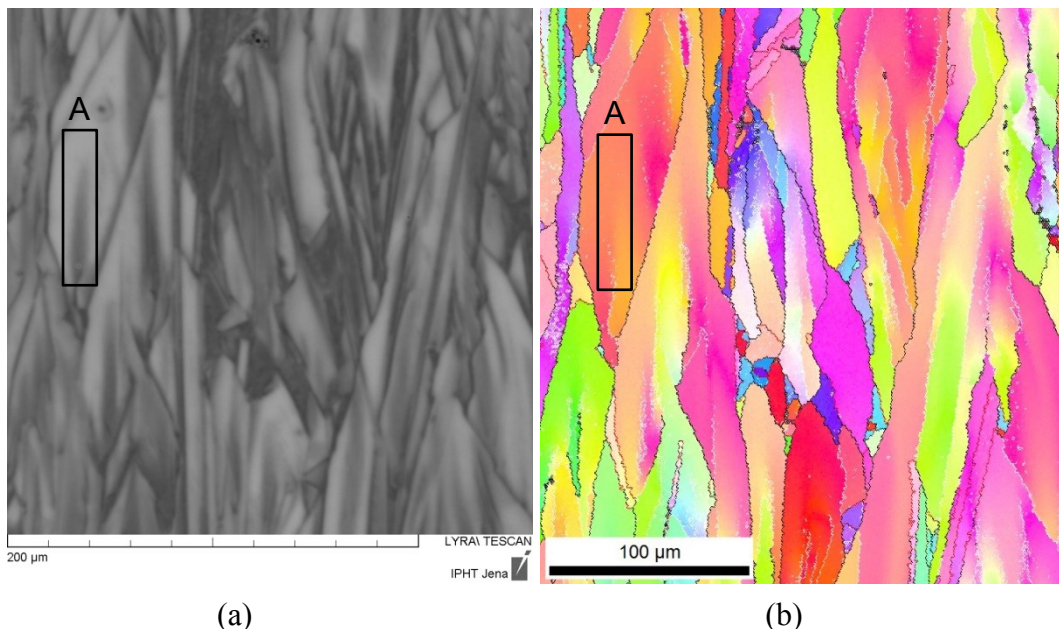
## 7.2 Orientierungsabhängige Defektdichte

Aufbauend auf den theoretischen Überlegungen zur EBIC-Messung in Abschnitt 7.1 wird im Folgenden die Diffusionslänge mit örtlicher Auflösung von wenigen Mikrometern an einer mittels Festphasenepitaxie hergestellten Mesa-Solarzelle vorgenommen. Es wurde darauf geachtet eine Probe mit möglichst dickem Absorber zu wählen, um den Einfluss der Rekombination an der Grenzfläche zum BSF zu minimieren. Die Dotierung des Absorbers sowie die Breite der Raumladungszone wurden im Vorhinein mit einer CV-Messung bestimmt. Aus der Dotierung lässt sich mit Gleichung (A3) die Mobilität und daraus der Diffusionskoeffizient bestimmen. Alle weiteren relevanten Parameter für den EBIC-Fit sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst.

*Tabelle 7-1 Parameter der untersuchten Mesa-Solarzelle für die Bestimmung der Diffusionslänge mittels EBIC.*

	Absorber	Emitter
Schichtdicke ( $\mu\text{m}$ )	2,75	0,2
Dotierung ( $\text{cm}^{-3}$ )	$4 \cdot 10^{16}$ (p)	$5 \cdot 10^{18}$ (n)
Diffusionskoeffizient ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	22,0	4,2
Rekombinationsgeschwindigkeit $S_A / S_E$ ( $\text{cm/s}$ )	$0 / 10^5$	$10^5$
Breite der Raumladungszone (nm)	180	
$z_1 / z_2 / z_3 / z_4$ ( $\mu\text{m}$ )	0 / 0,15 / 0,33 / 2,95	

Durch eine Referenzmessung mit der externen Stromversorgungsquelle wurde vor der Messung der EBIC-Verstärker kalibriert (siehe Abschnitt 3.3.2). Somit kann jedem gemessenen Grauwert ein EBIC-Strom  $I_{\text{EBIC}}$  zugeordnet werden. Weiterhin wurde darauf geachtet, bei der Aufnahme eines Bildes die Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl möglichst gering zu halten. Dementsprechend musste die vom Elektronenstrahl bedeckte Fläche kleiner als die Schrittweite beim Aufnehmen eines Bildes sein. Dieses Vorgehen war notwendig, da sich durch ausgedehnte Bestrahlung der Oberfläche mit Elektronen eine Kontaminationsschicht aus Kohlenstoffverbindungen bildet, die das Eindringen der Elektronen in das Silicium beeinträchtigen kann [156].



*Abbildung 7-3 Beispiel einer EBIC-Aufnahme. (a) EBIC-Aufnahme einer 3  $\mu\text{m}$  dicken Mesa-Solarzelle aufgenommen bei  $E_0 = 14 \text{ keV}$  (je höher der EBIC-Strom  $I_{\text{EBIC}}$ , desto heller der Grauwert). (b) EBSD-Aufnahme desselben Messbereiches.*

Abbildung 7-3 zeigt beispielhaft ein EBIC-Bild mit zugehörigem EBSD-Bild, das bei  $E_0 = 14 \text{ keV}$  aufgenommen wurde. Korngrenzen lassen sich gut anhand verstärkter Re-

kombination und damit verbundener Reduzierung des EBIC-Stroms erkennen. Ein Vergleich mit der EBSD-Messung ist somit ohne weiteres möglich. Ferner lassen die Kontraste zwischen den Kristalliten darauf schließen, dass die Diffusionslänge örtlich variiert. Im Folgenden wurden Bereiche aus Abbildung 7-3a mit homogener Helligkeitsverteilung isoliert und der mittlere Grauwert für variierende Energie der Elektronen ausgewertet. Dabei wurde darauf geachtet, den Abstand zu Korngrenzen und anderen starken Rekombinationszentren möglichst groß zu halten. Die Umwandlung des mittleren Grauwertes in den EBIC-Strom wurde durch die Kalibrierkurve durchgeführt. Danach wurde mit Gleichung (7.7) die Collection Efficiency  $\eta_{CE}$  in Abhängigkeit der Elektronenenergie  $E_0$  bestimmt. Der Strahlstrom wurde direkt vor der Aufnahme des EBIC-Bildes mit einem Faraday-Käfig gemessen und nach der Messung nochmals überprüft.

Abbildung 7-4a zeigt typische Messkurven für einen Bereich hoher und niedriger Diffusionslänge. Die Fehler ergeben sich aus dem Messfehler des Strahlstroms ( $\Delta I_B = 1$  pA) und des EBIC-Stroms, der direkt aus der Standardabweichung des gemessenen Grauwertes folgt. Gezeigt wird in Abbildung 7-4a auch der Fit nach den Gleichungen (7.3) - (7.6) mit  $S_A = 0$  und  $S_A = 10^5$  cm/s und den Parametern aus Tabelle 7-1. Für die Fits wurden  $S_A$  und  $S_E$  konstant gehalten und nur  $L_E$  und  $L_A$  variiert, da sonst keine Konvergenz gewährleistet gewesen wäre. Es wird deutlich, dass die Fitkurven für hohe Energien sehr gut zu den Messdaten passen. Im niedrigen Energiebereich und speziell beim Maximum treten hingegen größere Abweichungen auf.

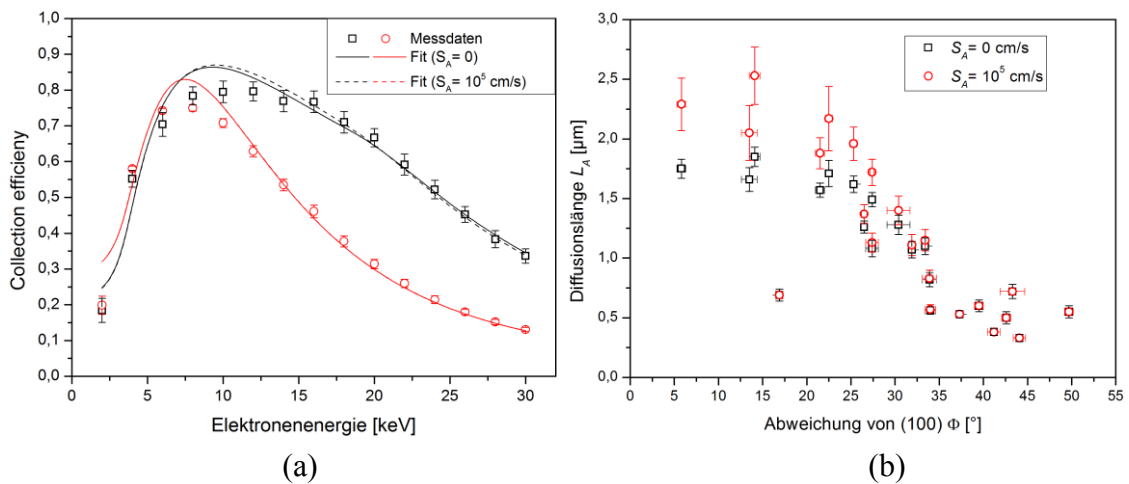


Abbildung 7-4 Ergebnisse der EBIC-Messungen. (a) Collection Efficiency in Abhängigkeit der Elektronenenergie für zwei ausgewählte Messbereiche mit hoher und niedriger Diffusionslänge. Die Fits nach den Gleichungen (7.3) - (7.7) mit den Parametern aus Tabelle 7-1 sind ebenfalls angegeben. (b) Die Diffusionslänge im Absorber  $L_A$  in Abhängigkeit der Abweichung von der  $\langle 100 \rangle$ -Kristallorientierung.

Die Ergebnisse der Fits für  $L_A$  wurden in Abbildung 7-4b für  $S_A = 0$  und  $S_A = 10^5$  cm/s in Abhängigkeit der Abweichung von der  $\langle 100 \rangle$ -Kristallebene dargestellt. Der Fehler der Kristallorientierung wurde dabei anhand der Desorientierung  $M_{GOS}$  aus den EBSD-Daten ermittelt. Es wird in Abbildung 7-4b deutlich, dass nur für  $L_A < 1$   $\mu\text{m}$  die Re-

kombination an der Grenzfläche zum BSF  $S_A$  keinen signifikanten Einfluss auf den Fit hat. Größere  $L_A$  hängen stark von  $S_A$  ab, so dass für die größten gemessenen Diffusionslängen je nach Grenzflächenrekombination zwischen  $L_A = (1,85 \pm 0,08) \mu\text{m}$  und  $L_A = (2,53 \pm 0,24) \mu\text{m}$  gefittet werden kann. Unabhängig von der Wahl von  $S_A$  weisen die Kristallite mit  $\Phi < 20^\circ$  die größten Diffusionslängen auf. Die geringsten gemessenen Diffusionslängen betragen maximal 20% des Maximalwertes und weichen stark von der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung ab.

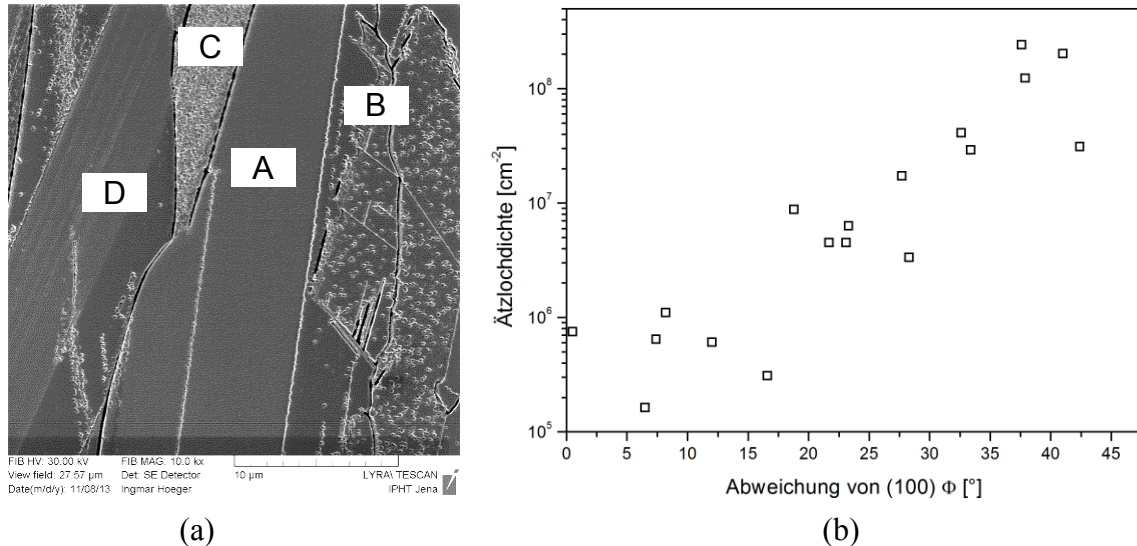


Abbildung 7-5 Ergebnisse zum Defektätzen einer mit SPE verdickten Keimschicht. (a) FIB-Aufnahme von 350 nm a-Si mittels SPE kristallisiert und 20 s nach Wright geätzt. (b) Ätzlochdichte in Abhängigkeit der Abweichung von der (100)-Kristallfläche.

Eine mögliche Quelle für die Reduzierung der Diffusionslänge können ausgedehnte Kristalldefekte sein. Deshalb wurde die Probe, die im Abschnitt 5.1 zur Untersuchung der orientierungsabhängigen Wachstumsrate hergestellt wurde, 20 s mit der Wright-Ätzlösung behandelt. Mittels FIB wurden Bilder der Kristallite bekannter Orientierung aufgenommen. Ein Beispiel ist in Abbildung 7-5a zu sehen und zeigt mehrere Kristallite mit unterschiedlicher Defektdichte. Die Korngrenzen zeichnen sich durch tiefe Ätzgräben aus. Kristallit A ist bis auf einen linienartigen Defekt frei von Defekten. In Kristallit B existieren ebenfalls einige Ätzgräben und viele Ätzlöcher, die ausgezählt werden können. In Kristallit C ist hingegen auf Grund der hohen Dichte an Defekten ein Auszählen nicht möglich. In Kristallit D ist ein weiteres typisches Merkmal zu erkennen: Ätzlöcher, die entlang einer Linie angeordnet sind, die stets parallel zu einer (111)-Spur liegen. In Abbildung 7-5b ist die Ätzlochdichte über der Abweichung von der (100)-Kristallorientierung  $\Phi$  angegeben. Dabei wurden die Ätzlöcher, die auf einer Linie angeordnet sind wie im Kristallit D, nicht mitgezählt. Bis  $\Phi \approx 15^\circ$  liegt die Ätzlochdichte zwischen  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  und  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ . Für  $\Phi > 15^\circ$  steigt die Ätzlochdichte stark an (bis zu  $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ), bis sie für  $\Phi > 45^\circ$  nicht mehr bestimmt werden kann.



### 7.3 Verspannungen in den Kristalliten

In Abschnitt 7.2 konnte gezeigt werden, dass die Kristallorientierung, in der die Festphasenepitaxie vollzogen wird, großen Einfluss auf die Kristallqualität hat. Abbildung 7-3 belegt aber auch Abweichungen vom Trend in  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung die höchste Diffusionslänge zu erreichen. So weist beispielsweise der in Abbildung 7-3a markierte Kristallit A trotz einer maximalen Abweichung von  $17^\circ$  zur  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung Bereiche stark reduzierter Diffusionslänge auf. Ein Vergleich mit dem korrespondierenden EBSD-Bild (Abbildung 7-3b) zeigt innerhalb des Kristallits, angezeigt durch einen Farbumschlag, kontinuierlich variierende Kristallorientierungen (im Folgenden wieder Verspannungen genannt) und Kleinwinkelkorngrenzen. Eine genauere Analyse mit einer hoch aufgelösten EBSD-Aufnahme der Probe, die für Abschnitt 7.2 dem Defektätzen unterzogen wurde, zeigt Abbildung 7-6.

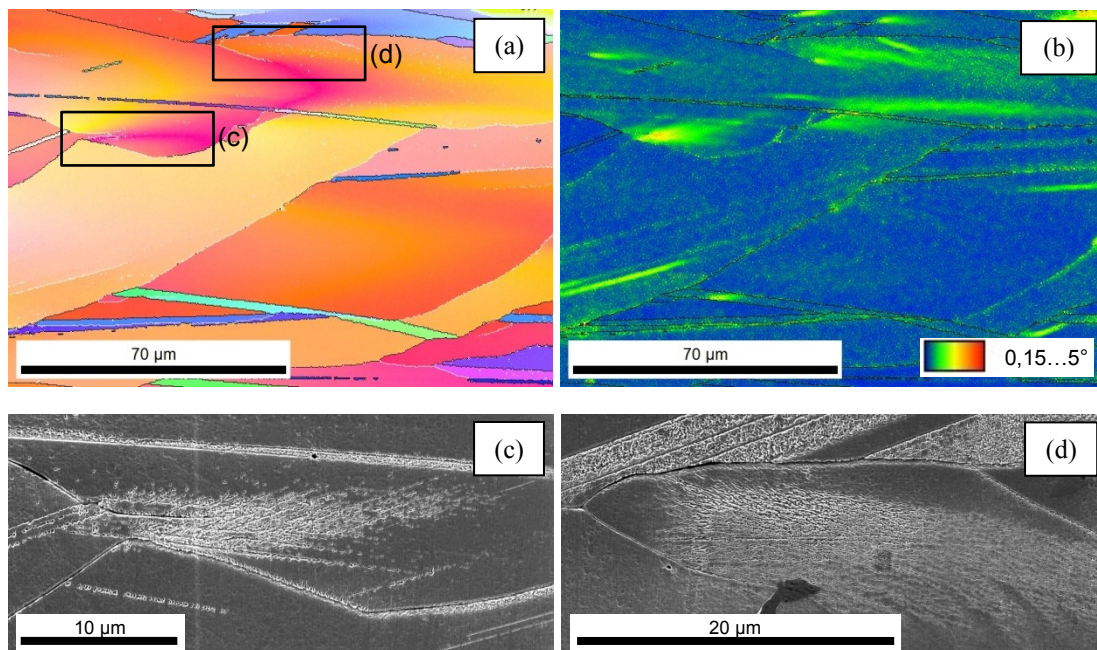
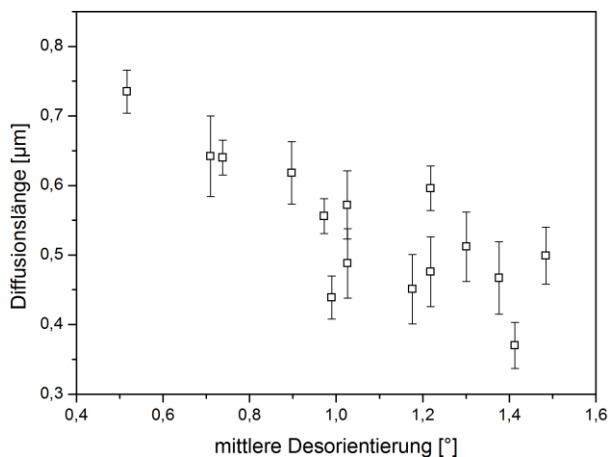


Abbildung 7-6 Hoch aufgelöste EBSD-Aufnahme ( $0,3 \mu\text{m}$  Schrittweite) einer  $350 \text{ nm}$  dicken kristallisierten Probe. (a) Kristallorientierung und (b) Kernel Average Misorientation ( $M_{\text{KAM}}$ ). (c) und (d) sind FIB-Aufnahmen ausgewählter Bereiche der Probe nach  $20 \text{ s}$  Ätzen mit dem Wright-Ätzer.

In Abbildung 7-6b ist ersichtlich, dass die Desorientierung, dargestellt durch den örtlich variierenden  $M_{\text{KAM}}$ -Wert, in Bereichen der Farbumschläge von Abbildung 7-6a erhöhte Werte (bis zu  $3^\circ$  pro  $0,3 \mu\text{m}$ ) anzeigt. Im Vergleich dazu liegt die Desorientierung bei  $M_{\text{KAM}} < 0,4^\circ$  in nicht verspannten Kristalliten. Die FIB-Aufnahmen (Abbildung 7-6c und d) belegen für zwei ausgewählte Bereiche hoher  $M_{\text{KAM}}$  viele Defekte nach der Defektätzung. Die Defekte bestehen aus Ätzlöchern, die wegen der hohen Dichte teilweise zu Ätzgräben verbunden sind (Abbildung 7-6c). Diese Ätzgräben liegen meist senkrecht zum maximalen Orientierungsgradienten (Abbildung 7-6d). Eine Auszählung von Ätzlöchern ist in diesen Bereichen nicht möglich.

Auch wenn eine Angabe von Ätzlochdichten nicht möglich ist, so kann man zumindest in Bereichen starker Verspannung der untersuchten Mesa-Solarzelle aus Abschnitt 7.2 die Diffusionslänge extrahieren. In Abbildung 7-7 ist die Diffusionslänge einiger in der Orientierung stark variierender Bereiche in Abhängigkeit vom gemittelten  $M_{KAM}$  illustriert. Tendenziell nimmt die Diffusionslänge mit zunehmender mittlerer Desorientierung von  $(0,74 \pm 0,03) \mu\text{m}$  bis auf  $(0,37 \pm 0,03) \mu\text{m}$  ab, wobei ab  $M_{KAM} \sim 1^\circ$  die Messdaten stark streuen. Für die Fits der Diffusionslänge wurde in diesem Fall mit  $S_A = 0$  gerechnet. Wegen der geringen Werte für  $L$  sollte die Rekombination an der Rückseite allerdings keine Rolle spielen.



*Abbildung 7-7 Gemessene Diffusionslänge von ausgewählten Bereichen großer Orientierungsvariation einer  $3 \mu\text{m}$  dicken Mesa-Solarzelle in Abhängigkeit der mittleren Desorientierung ( $M_{KAM}$ ).*

## 7.4 Laterales Überwachsen

Ein weiteres Phänomen, das im Zusammenhang mit der Festphasenepitaxie der polykristallinen Keimschichten beobachtet wurde, ist das laterale Überwachsen. Abbildung 7-8 illustriert einen Fall, bei dem sich ein Kristallit lateral ausgebreitet hat. Es handelt sich hier um eine standardmäßig hergestellte Mesa-Solarzelle mit einer epitaktisch gewachsenen Schichtdicke von  $d_a = 1,78 \mu\text{m}$ . Nach dem epitaktischen Wachstum zeigt die EBSD-Aufnahme im interessierenden Bereich (Abbildung 7-8a) einen großen Kristallit, der zu (100) tendiert (Kristallit A). Kristallit A grenzt an einen Bereich an, der eher zu (111) tendiert (Kristallit B) und von kleinen Kristalliten (alle mit der Orientierung von A) durchzogen ist. Mittels FIB wurde nach der Epitaxie der epitaktisch gewachsene Bereich abgetragen und die Keimschicht sichtbar gemacht. Zur Orientierung wurden vor dem Abtragen Markierungspunkte präpariert, die die EBSD-Messung stören (nicht indizierte Flächen in Abbildung 7-8a). In Abbildung 7-8b ist der gleiche Bereich der Keimschicht zu sehen. Auf Grund der Amorphisierung während des Abtrags gestaltete sich die EBSD-Messung als schwieriger, so dass einige Punkte nicht indiziert werden konnten. Ferner wurde am Rand der abgetragenen Region das Silicium vollständig, also inklusive Keimschicht, entfernt. In Abbildung 7-8b wird deutlich, dass große Teile des scheinbar epitaktisch gewachsenen Kristallits A aus Abbildung 7-8a in der Keimschicht zum Kristallit B gehören. Nur ein dünner Streifen ungefähr in der Mitte von

Kristallit B in Abbildung 7-8b besitzt dieselbe Kristallorientierung wie Kristallit A. Die EBIC-Aufnahme des Bereiches in Abbildung 7-8c veranschaulicht die geringe Diffusionslänge im Bereich der Überwachung.

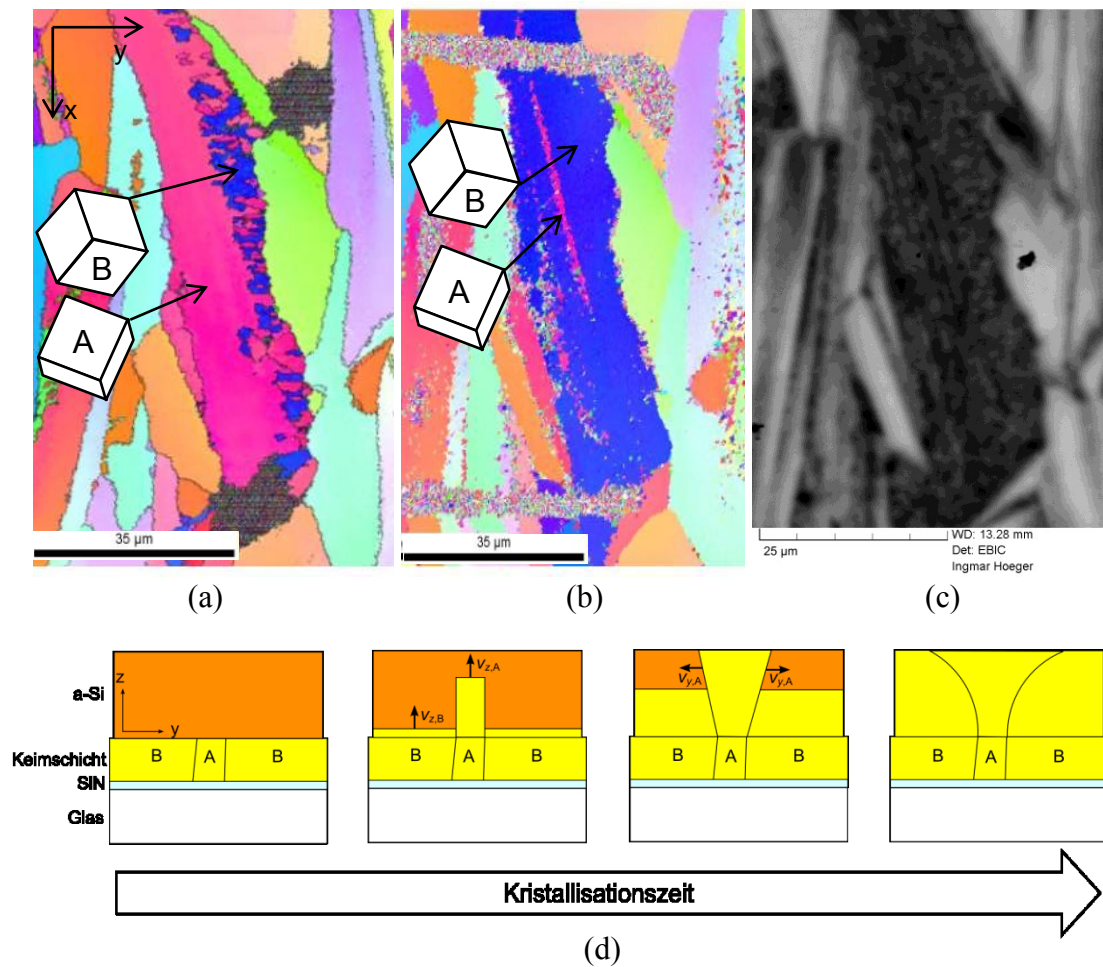


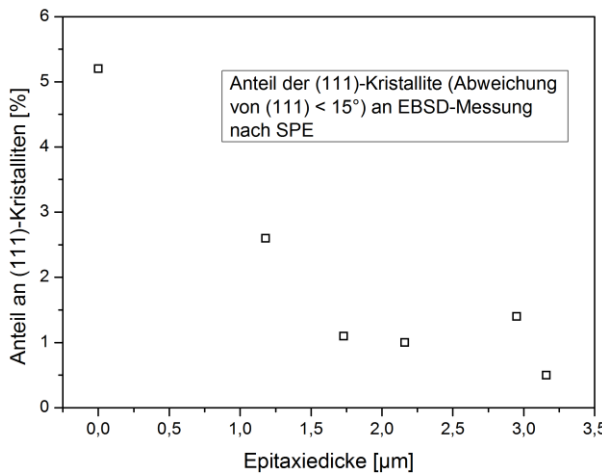
Abbildung 7-8 Nachweis des lateralen Überwachens. (a) EBSD-Aufnahme des epitaktisch gewachsenen Siliciums und (b) gleicher Bereich nach Freilegung der Keimschicht mittels FIB. (c) EBIC-Aufnahme des gleichen Bereiches bei  $E_0 = 30 \text{ keV}$ . (d) Schema zum lateralen Überwachsen.

Die Skizze in Abbildung 7-8d verdeutlicht die Ursache für die Unterschiede der Kristallstruktur der Keimschicht und der Epitaxieschicht: laterales Überwachsen auf Grund stark variierender Wachstumsraten. Ein Vergleich von Abbildung 7-8a und b belegt das laterale Wachstum des Kristallits A über den Kristallit B. Mit Hilfe von Gleichung (5.4) und den Ergebnissen aus dem Kapitel 5 kann man anhand der aus der EBSD-Messung extrahierten Kristallorientierung auf die Wachstumsrate beider Kristallite schließen. Da die Wachstumsraten in Abschnitt 5.1 mit dem Mikroskopheizer bestimmt wurden, muss der aus Abschnitt 5.2.1 bestimmte Temperaturunterschied zwischen dem Kristallisationsofen der Mesa Solarzelle und dem Mikroskopheizer beachtet werden. Mit der Arrhenius-Abhängigkeit der Wachstumsrate und der zu  $g^* = (2,8 \pm 0,1) \text{ eV}$  bestimmten Aktivierungsenergie ergeben sich Wachstumsraten, die in Tabelle 7-2 zusammengefasst sind. Für Kristallit B wurde das zweistufige Wachstum beachtet, wobei

der erste Teil ( $d_0 = 100$  nm) mit geringerer Wachstumsrate wächst. Da die Abweichung zwischen der Kristallorientierung von Kristallit B und dem Messpunkt mit größtem  $\Phi$  aus Abbildung 5-1a gering ist, wurden die gemessenen Wachstumsraten verwendet.

*Tabelle 7-2 Wachstumsraten für die Kristallite A und B, berechnet mit Gleichung (5.4) aus der Kristallorientierung und übernommen aus den Messungen in Abschnitt 5.1.*

	Kristallit A	Kristallit B
Kristallorientierung $\varphi_1/\Phi/\varphi_2$ (°)	287,1/16,4/49,6	107/52,3/43,9
Wachstumsrate in z-Richtung $v_z$ (nm/min)	62,6	1,9 / 11,6
Wachstumsrate in y-Richtung $v_{l,y}$ (nm/min)	74,5	-
Max. laterale Wachstumsrate $v_{l,max}$ (nm/min)	82,0	-



*Abbildung 7-9 Anteil der (111)-Kristallite in Abhängigkeit der Schichtdicke des epitaktisch kristallisierten a-Si. Die Kristallorientierung der (111)-Kristallite weicht weniger als 15° von der (111)-Orientierung ab.*

Mit Hilfe der EBSD-Analysesoftware lässt sich neben der Wachstumsrate in z-Richtung (senkrecht zur Probenoberfläche) auch die Wachstumsrate in y-Richtung (in Abbildung 7-8a angegeben) bestimmen. In dieser Richtung verlaufen der Abbildung 7-8a zufolge einige „Ausläufer“ des Kristallits A. Über die Differenz der Zeiten bis zum Kristallisieren des gesamten a-Si von Kristallit A und B lässt sich die Überwachung in y-Richtung  $d_{l,y}$  unter der Annahme konstanter Wachstumsgeschwindigkeiten folgendermaßen bestimmen:

$$d_{l,y} = v_{l,y} \left[ d_a \left( \frac{1}{v_z^A} - \frac{1}{v_{z,2}^B} \right) + d_0 \left( \frac{1}{v_{z,1}^B} - \frac{1}{v_{z,2}^B} \right) \right]. \quad (7.11)$$

Für eine a-Si-Schichtdicke von  $d_a = 1,78$  µm und den Wachstumsraten aus Tabelle 7-2 ergibt sich somit  $d_{l,y} = (12,6 \pm 1,5)$  µm. Der Fehler ergibt sich aus denen der Schichtdicke und der Wachstumsraten, der sich aus der Desorientierung ( $M_{GOS}$ ) des Kristallits A von 1° ableitet. Demzufolge wurde  $\Delta\Phi = \Delta\varphi_2 = 1^\circ$  angenommen. Nutzt man in Gleichung (7.11) die maximale Wachstumsrate senkrecht zur Oberflächennormale anstatt

$v_{l,y}$ , ergibt sich sogar eine maximale laterale Überwachung von  $d_{l,max} = (14,8 \pm 1,5) \mu\text{m}$ .

Abbildung 7-9 zeigt die Auswirkungen des lateralen Wachstums. Der Anteil der (111)-Kristallite (Abweichung von der  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung  $< 15^\circ$ ) nimmt mit zunehmender Epitaxiedicke ab. Während die Keimschicht zu etwa 5% aus (111)-Kristalliten besteht, kann an der Oberfläche einer  $3 \mu\text{m}$  dicken epitaktisch gewachsenen Schicht mittels EBSD nur noch 0,5% an (111)-Kristalliten nachgewiesen werden.

## 7.5 Diskussion

Die Charakterisierung der mittels Festphasenepitaxie hergestellten Mesa-Solarzellen mit EBIC offenbart eine stark inhomogene Kristallqualität. Diese resultiert maßgeblich aus dem Epitaxieprozess und weniger aus den Defekten, die schon in der Keimschicht zu finden sind, wie im Folgenden gezeigt wird.

**EBIC-Messung** Die Bestimmung der Diffusionslänge aus der EBIC-Messung ist ein wertvolles Instrument zur Charakterisierung der mittels Festphasenepitaxie hergestellten Mesa-Solarzellen. Allerdings konvergiert bei sehr hohen Rekombinationsgeschwindigkeiten an der Grenzfläche zwischen Keimschicht und Absorber ( $S_A \geq 10^6 \text{ cm/s}$ ) der Fit nicht mehr, weshalb sich die Anwendbarkeit auf geringe Diffusionslängen beschränkt (siehe Abbildung 7-4a). Da in Abschnitt 6.2 auf zahlreiche Rekombinationszentren an der Grenzfläche geschlossen wurde, kann man annehmen, dass für  $L_A > 1 \mu\text{m}$  und  $S_A = 0$  die extrahierten Werte eine untere Grenze für die Diffusionslänge darstellen.

Außerdem wird in Abbildung 7-4a deutlich, dass die Fit-Kurven gerade im Bereich des Maximums die größte Abweichung von den Messwerten zeigen. Mit der Variation von  $L_A$ ,  $L_E$ ,  $S_A$  und  $S_E$  kann diese Abweichung nicht signifikant verringert werden. Mögliche Fehlerquellen liegen in der Position und der Breite der Raumladungszone. So kann mit einer unrealistisch kleinen Raumladungszone von  $25 \text{ nm}$  die Anpassung auch im Bereich des Maximums erfolgen. Die CV-Messungen deuten aber auf eine um fast eine Größenordnung größere Raumladungszone hin.

Eine weitere Möglichkeit die Abweichungen im Bereich des Maximums zu erklären ist die Annahme, dass die in der Raumladungszone generierten Ladungsträger nicht mit  $\eta_{CE} = 1$  zum erzeugten Strom beitragen. Tragen generierte Ladungsträger nur mit einer Wahrscheinlichkeit von 90% auch zum Strom bei, kann eine sehr gute Anpassung auch im Bereich des Maximums erfolgen. Diese Einschränkung kann als hohe Rekombinationsrate in der Raumladungszone gedeutet werden und bewirkt, dass die extrahierten  $L_A$  um ca. 20% zu niedrig abgeschätzt wurden. Auch wenn die Absolutwerte der effektiven Diffusionslängen somit u.U. zu gering abgeschätzt wurden, können trotzdem Vergleiche zwischen den verschiedenen Bereichen auf der Probe vorgenommen werden.



**Kristallorientierung** Die Messung der Diffusionslänge in Abhängigkeit der Kristallorientierung der Keimschicht bestätigt andere Untersuchungen, die die Festphasenepitaxie mit verschiedenen orientierten Substraten studierten [12,45]. Dabei stach das (100)-Substrat stets mit der besten Kristallqualität heraus. Die  $\langle 111 \rangle$ -Orientierung zeigte demgegenüber die größte Defektdichte. Allerdings wurde in vorliegender Arbeit ein größerer Bereich an Orientierungen untersucht, da meist nur Epitaxie auf (100)-, (101)- und (111)-Siliciumwafern betrachtet wurde. Abbildung 7-4b und Abbildung 7-5b zeigen eindrucksvoll, dass bis zu einer Abweichung von der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung von ca.  $20^\circ$  die Kristallqualität vergleichbar ist. Bei größeren Abweichungen nimmt die Diffusionslänge stark ab. Ursache dafür sind Versetzungen, die sich durch Ätzlöcher mit Defektätzen nachweisen lassen. Mit Hilfe von Gleichung (5.4) lässt sich aus den EBSD-Daten (Abbildung 7-3b) die Wachstumsrate der untersuchten Kristallite abschätzen. In Abbildung 7-10 ist die effektive Diffusionslänge  $L_{\text{eff}}$  über der Wachstumsrate der Kristallite unterschiedlicher Orientierung aufgetragen.  $L_{\text{eff}}$  resultiert aus dem Fit mit  $S_A = 0$  und beinhaltet somit den Einfluss der Grenzflächenrekombination zwischen Absorber und BSF. Man erkennt, dass die schnellsten Kristallite auch die größte Diffusionslänge aufweisen und verdeutlicht, warum eine (100)-Vorzugsorientierung der Keimschicht wünschenswert ist.

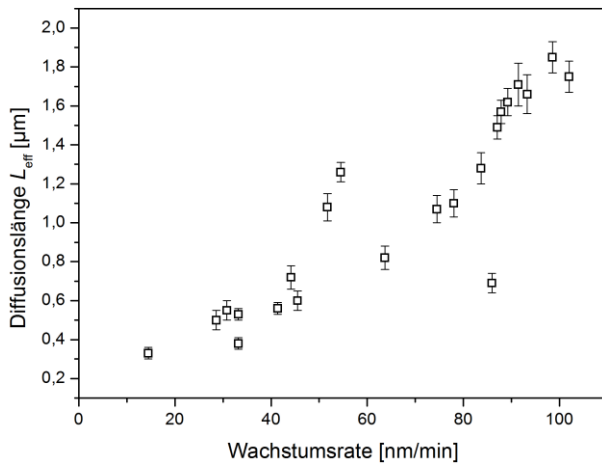


Abbildung 7-10 Gemessene Diffusionslänge in Abhängigkeit der Wachstumsrate, welche mit Gleichung (5.4) aus der Kristallorientierung bestimmt wurde.

Beim Vergleich der Abbildung 7-4b und Abbildung 7-5b liegt es nahe, dass Versetzungen, die während des Wachstums entstehen, die Ursache für die Reduktion der Diffusionslänge sind. Der Einfluss von Versetzungen auf die Diffusionslänge in Halbleitern war in einigen Studien Gegenstand der Forschung [157-160]. Donolato hat in diesem Zusammenhang ein analytisches Modell zum Einfluss von Versetzungen auf die Diffusionslänge abgeleitet [158]. Eine von Donolato eingeführte Näherung der exakten Lösung, die modifizierte Bessel-Funktionen erster Ordnung enthält, drückt die durch Versetzungen limitierte Diffusionslänge  $L_D$  als Funktion der Versetzungsdichte  $\rho_D$  gemäß

$$L_D \cong \left\{ \frac{1}{L_0^2} + \frac{\rho_D(\gamma_D/D)}{1 + (\gamma_D/2\pi D)[- \ln(\epsilon\sqrt{\pi\rho_D}) - F + 0,5]} \right\}^{-1/2} \quad (7.12)$$

aus. Dabei ist  $L_0$  die Diffusionslänge ohne den Einfluss von Versetzungen,  $\gamma_D$  [cm<sup>2</sup>/s] ist ein Maß für die Rekombinationsstärke der Versetzungen und kann als Rekombinationsgeschwindigkeit an einem linienförmigen Defekt interpretiert werden,  $\epsilon$  kann physikalisch als Wirkungsquerschnitt der Versetzungen angesehen werden und  $F$  ist die Euler-Mascheroni-Konstante ( $\approx 0,577216$ ). Die Probe, an der die Diffusionslänge gemessen wurde, erhielt im Nachhinein noch eine Behandlung mit der Wright-Ätzlösung. Abbildung 7-11 zeigt die Diffusionslänge der gemessenen Kristallite in Abhängigkeit der ausgezählten Ätzlochdichte. Es wurden hierbei die Diffusionslängen für  $S_A = 0$  verwendet. Dementsprechend ist in Abbildung 7-11 eine effektive Diffusionslänge  $L_{\text{eff}}$  angegeben, die sich aus der Diffusionslänge im Absorber  $L_A$  und der Grenzflächenrekombination zusammensetzt.

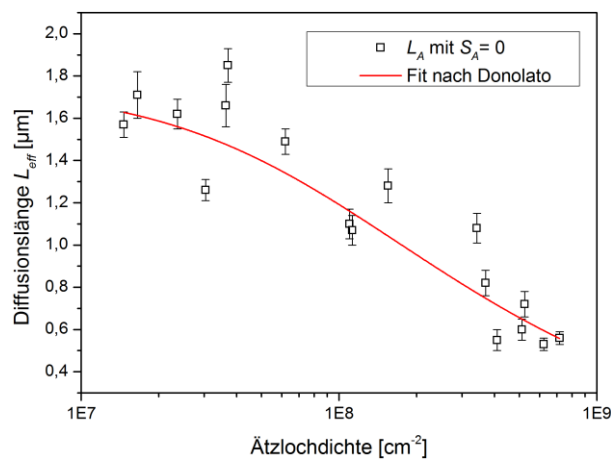


Abbildung 7-11 Diffusionslänge in Abhängigkeit der Ätzlochdichte mit dem Fit nach Gleichung (7.12). Die Fitparameter sind  $L_0 = 1,75 \mu\text{m}$  und  $\gamma_D/D = 0,42$ , wobei  $\epsilon = 0,1 \mu\text{m}$  fest gehalten wurde.

Ein Fit der Messdaten mit der Gleichung (7.12) ist ebenfalls in Abbildung 7-11 angegeben. Da der Fit für eine Anpassung von  $\epsilon$  und  $\gamma_D$  nicht konvergiert, wurde für den Wirkungsquerschnitt ein realistischer Wert von  $\epsilon = 0,1 \mu\text{m}$  angenommen [158]. Die Ergebnisse des Fits liefern dann für die Diffusionslänge ohne Einfluss der Versetzungen  $L_0 = (1,75 \pm 0,12) \mu\text{m}$  und für die normierte Rekombinationsstärke  $\gamma_D/D = (0,42 \pm 0,07)$ . Da  $L_0$  in etwa den maximal gemessenen Diffusionslängen entspricht, kann man davon ausgehen, dass andere Rekombinationsmechanismen die Ladungsträgerlebensdauer reduzieren. Ein mögliches Beispiel dafür ist Defektrekombination an metallischen Kontaminationen wie Kupfer, das tiefe Störstellen in Silicium verursacht und u.a. vom Tiegel während der Siliciumbeschichtung eingebracht werden kann.

Eine weitere Möglichkeit ist, wie Abschnitt 6.2 nahe legt, in der Grenzflächenrekombination begründet. Liegen die gemessenen Diffusionslängen im Bereich der Absorberschichtdicke, kann man Gleichung (7.12) streng genommen nicht anwenden. Will man die Grenzflächenrekombination mit in Betracht ziehen, kann man sich an der Arbeit von Kieliba et al. orientieren [159]. Den Rahmen dieser Arbeit würde das aber übersteigen, weshalb nur die effektive Diffusionslänge mit Einfluss der Rekombination diskutiert wird.

Der Wert für die normierte Rekombinationsstärke der Versetzungen liegt im Bereich von Messungen, die durch Pasemann et al. durchgeführt wurden ( $\gamma_D/D = 0,3 \dots 0,7$ ) [161]. Allerdings hängt  $\gamma_D$  stark von der Wahl des Wirkungsquerschnitts  $\epsilon$  ab, so dass der extrahierte Wert von  $\gamma_D$  keine große Aussagekraft hat. Die starke Streuung der Messdaten in Abbildung 7-11 kann durch das Vorhandensein von Stapelfehlern/Zwillingslamellen, die schon in der Keimschicht vorhanden sind, verursacht werden. Diese können auch zu Ätzlöchern führen, die vornehmlich entlang einer Linie angeordnet sind und wohlmöglich eine abweichende Rekombinationsstärke aufweisen [157]. Zusammenfassend wird deutlich, dass die Abnahme der Diffusionslänge mit Versetzungen einhergeht, die während der Festphasenepitaxie entstehen. Die maximale Diffusionslänge ist aber durch weitere Rekombinationsmechanismen, wie z.B. an der Grenzfläche oder an Punktdefekten, bestimmt.

**Verspannungen in den Kristalliten** Neben defekthaltig wachsenden Kristallorientierungen können auch die Bereiche kontinuierlich variierender Kristallorientierung die Diffusionslänge stark reduzieren. Dabei gilt: je stärker die Variationen der Kristallorientierung, desto geringer ist die gemessene Diffusionslänge. In der Vergangenheit wurden Bereiche großer Desorientierung mit dem Vorhandensein von geometrisch notwendigen Versetzungen in Verbindung gebracht [63,119,162]. Das Defektätzen zeigt auch in den betreffenden Bereichen Ätzlöcher, die auf Versetzungen hinweisen. Ein Auszählen der Ätzlöcher ist nicht möglich, da die Ätzlöcher so nah beieinander sind, dass Ätzgräben entstehen. Es könnte sich hier um Kleinwinkelkorngrenzen handeln, die als Netzwerke von Versetzungen interpretiert werden können [163].

Man kann anhand der Diffusionslänge allerdings eine Abschätzung mit Hilfe des Fits in Abbildung 7-11 vornehmen. Da Gleichung (7.12) nicht explizit nach  $\rho_D$  aufgelöst werden kann, wurde Gleichung (7.12) mit den Fitparametern  $L_0 = 1,75 \mu\text{m}$ ,  $\gamma_D/D = 0,42$  und  $\epsilon = 0,1 \mu\text{m}$  grafisch dargestellt und die Versetzungsdichte daraus bestimmt. Die resultierenden Versetzungsdichten liegen im Bereich von  $\rho_L = (3,5 \dots 16) \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Andererseits kann anhand der EBSD-Daten die Dichte an geometrisch notwendigen Versetzungen zu  $\rho_{\text{GND}} = 2 \delta / b$  abgeschätzt werden [119,162]. Um den Winkel  $\delta$  (in Radiant) muss sich der Kristall pro Längeneinheit drehen um die gemessene Änderung der Kristallorientierung zu erzeugen und  $b$  bezeichnet die Länge des Burgersvektors (für eine perfekte  $\langle 110 \rangle$ -Versetzung in Silicium ist  $b = 0,385 \text{ nm}$  [119]). Für  $\delta$  können die  $M_{\text{KAM}}$ -Werte genutzt werden [164], wobei die Auflösung der EBSD-Messung zusätzlich in Betracht genommen werden muss. Die resultierenden Versetzungsdichten liegen zwischen  $\rho_{\text{GND}} = (5 \dots 12) \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , also circa eine Größenordnung über  $\rho_L$ .

Es stellt sich an dieser Stelle die Frage nach der Quelle der Versetzungen. Nach [119] müssen die Versetzungen schon während der Keimschichtkristallisation beispielsweise durch thermische Spannungen entstehen. Die Ergebnisse zum Defektätzen an Keimschichten und die Abschätzung der Versetzungsdichte auf Basis der Diffusionslänge  $\rho_L$



widersprechen allerdings diesen Voraussagen. Natürlich handelt es sich bei  $\rho_L$  nur um eine grobe Abschätzung, die aus mehreren Gründen zu niedrige Werte liefern kann. So wird für Gleichung (7.12) z.B. vorausgesetzt, dass alle Versetzungen vom gleichen Typ und homogen verteilt sind. Die erste Forderung kann anhand der Messdaten weder bestätigt noch widerlegt werden. Die zweite Forderung kann aber ausgeschlossen werden, da am Rand der untersuchten Gebiete die Ätzlochdichte abnimmt. Da bei der EBIC-Messung die Anregung gerade bei den wichtigen hohen  $E_0$  mehrere Mikrometer umfasst, wird nur eine mittlere Diffusionslänge gemessen, die im Zentrum der Defektbereiche durchaus noch niedriger sein kann. Um hier genaue Ergebnisse zu erhalten müssten TEM-Aufnahmen aus solch einem Bereich gemacht werden. Leider stand im Rahmen dieser Arbeit keine FIB-basierte TEM-Präparation zur Verfügung, um einen mit EBSD ausgewählten Bereich präparieren zu können.

Es sei am Ende dieses Abschnitts noch erwähnt, dass die kontinuierlichen Variationen der Kristallorientierung insbesondere in Kristalliten auftreten, die dem Abschnitt 7.2 zufolge hohe Diffusionslängen über  $1\text{ }\mu\text{m}$  aufweisen. Somit kann die Reduktion im Vergleich zu Material der gleichen Orientierung ohne die beobachtete Variation der Kristallorientierung mehr als einen Faktor 3 betragen und die Kristallqualität erheblich herabsetzen.

**Laterales Überwachsen** Eine weitere Ursache, die zur Reduzierung der Ladungsträgerlebensdauer führen kann, ist das laterale Überwachsen. So zeigt das Beispiel in Abbildung 7-8 einen Kristallit (A), der nach Abschnitt 7.2 eine hohe Lebensdauer haben müsste. Die EBIC-Aufnahme in Abbildung 7-8c beweist aber Gegenteiliges. Als Ursache dafür konnte durch das Freilegen der Keimschicht laterales Überwachsen nachgewiesen werden. Dadurch entsteht eine Korngrenze, die nicht senkrecht zum pn-Übergang liegt und den Minoritätsladungsträgern eine große Fläche zum Rekombinieren bietet.

Laterales Überwachsen mittels Festphasenkristallisation wurde in der Vergangenheit untersucht, um beispielsweise SOI-Strukturen („Semiconductor on Insulator“) [165-169] und kürzlich auch Solarzellen [170] herzustellen. Zu diesem Zweck werden dünne  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Siliciumsubstrate aufgebracht und darin Öffnungen präpariert. Danach muss a-Si auf die  $\text{SiO}_2$ -Maske abgeschieden und bei Temperaturen über  $500\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert werden. Durch die Öffnungen vollzieht sich erst vertikale Epitaxie, wobei sich die Kristallisationsfront nach Überwindung der  $\text{SiO}_2$ -Schicht durch laterales Wachstum auch über dem  $\text{SiO}_2$  ausbreitet. Dabei hängt die Wachstumsrate von der Kristallorientierung [169] und der Dotierung [168] ab.

Im Fall der Festphasenepitaxie an polykristallinen Keimschichten ergibt sich die Überwachsung nicht durch das selektive Blockieren der vertikalen Epitaxie durch eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht, sondern durch die stark variierenden Wachstumsraten (siehe dazu Abschnitt 5.1). Liegen wie im Beispiel von Abbildung 7-8 Kristallite direkt nebeneinander, die

stark unterschiedliche Wachstumsraten aufweisen, kann es zu solchen Überwachungen kommen. Über die Länge der Überwachung  $d_l$  entscheidet nach Gleichung (7.11) im Wesentlichen der Unterschied der vertikalen Wachstumsraten  $v_z$  und die laterale Wachstumsrate  $v_l$  des Kristallits mit dem höheren  $v_z$ . Legt man die Werte der Wachstumsraten aus Abschnitt 5.1 auch für das laterale Wachstum zu Grunde, resultieren daraus sehr hohe Überwachungsängen. Im Beispiel von Abbildung 7-8 wäre bei einem  $d_{l,y} = (12,6 \pm 1,5) \mu\text{m}$  in y-Richtung der Kristallit B vollständig überwachsen, da die maximale Breite von B ca.  $18 \mu\text{m}$  beträgt und Kristallit A sowohl in y- als auch in  $-y$ -Richtung wachsen kann. Dies konnte aber nicht beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz geben Moniwa et al., die vertikal verlaufende Poren im a-Si als Hindernis für laterale Epitaxie identifizierten [165]. Vertikale Poren sind ein typisches Merkmal von a-Si, das mittels EBE abgeschieden wird [171]. Als Folge der Poren, die die vertikale Epitaxie nicht signifikant stören, kann die laterale Wachstumsrate trotz gleicher Kristallorientierung von der vertikalen abweichen.

Obwohl die laterale Wachstumsrate bei gleicher Wachstumsrichtung geringer als die vertikale ist, scheint der Einfluss auf die Kristallstruktur der epitaktisch gewachsenen Schicht groß zu sein. Die Tatsache, dass der Anteil der langsam wachsenden (111)-Kristallite mit zunehmender Schichtdicke abnimmt (Abbildung 7-9) bestätigt eindrucksvoll, dass es sich beim lateralen Wachstum, wie in Abbildung 7-8 gezeigt, nicht um einen Einzelfall handelt.

Nun muss man sicherlich einräumen, dass die Überwachung von (111)-Kristalliten die Diffusionslänge wegen derer hohen Defektdichte nur wenig verringern wird. Allerdings treten laterale Überwachungen auch zwischen Kristalliten höherer Kristallqualität auf. Abbildung 7-12 zeigt ein EBSD-Bild, das vom Querschnitt einer  $3,3 \mu\text{m}$  dicken Probe stammt. Darin ist auch ein vollständig überwachener Kristallit zu sehen, der zu (110) tendiert. Daneben können auch Korngrenzen gefunden werden, die keinen rechten Winkel zur Oberfläche aufweisen und an denen wirksamer Minoritätsladungsträger rekombinieren können. Selbst bei geringer Rekombinationsgeschwindigkeit an Korngrenzen wären Auswirkungen auf die Materialqualität durch das laterale Überwachsen möglich. So zeichnet sich das lateral gewachsene Silicium im Vergleich zum vertikal gewachsenen durch höhere Defektdichten (hauptsächlich Versetzungen) aus [165,170].



Abbildung 7-12 Querschnitts-EBSD-Aufnahme einer  $3,5 \mu\text{m}$  dicken Probe. Die Farben entsprechen den Kristallorientierungen bzgl. der Oberflächennormale der Probe (wie in Abbildung 3-10b).

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde erfolgreich die epitaktische Verdickung von laserkristallisierten Keimschichten mittels Festphasenepitaxie (SPE) im Rahmen des „Seed layer“-Konzeptes durchgeführt. Es konnten Mesa-Solarzellen mit bis zu 3  $\mu\text{m}$  dicken Absorbern hergestellt werden, womit, bei Applikation eines wirksamen Light trappings, genügend Sonnenlicht für effiziente Solarzellen absorbiert werden kann. Im Vergleich mit anderen Konzepten des „Seed Layer“-Verfahrens bei Kristallisationstemperaturen um 600 °C konnten ähnliche Werte für die Leerlaufspannung von  $V_{\text{OC}} = 450 \text{ mV}$  erreicht werden. Die resultierenden Stromdichten sind allerdings mit  $I_{\text{SC}} = 10 \text{ mA/cm}^2$  geringer als die vergleichbarer Technologien. Da mit dem LLC-Verfahren Leerlaufspannungen über 500 mV auf den gleichen laserkristallisierten Keimschichten erreicht wurden [14], scheint die Festphasenepitaxie der limitierende Faktor zu sein. Im Speziellen konnten folgende begrenzende Faktoren im Rahmen dieser Arbeit gefunden werden.

**Reinigung der Keimschichtoberfläche** Nach der Laserkristallisation der Keimschichten, die über einen Schmelzprozess abläuft, ist die Keimschichtoberfläche stark mit Fremdatomen kontaminiert. Eine rein nasschemische Reinigung mit dem RCA-Prozess oder Caroscher Säure genügt nicht, um defektarme Epitaxie durchzuführen. Die Folge sind hohe Versetzungsdichten, die nicht in der Keimschicht vorliegen. Mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Excimerlaser-Reinigung kann die Konzentration der Fremdatome an der Grenzschicht zwischen c-Si und a-Si vor der Epitaxie signifikant reduziert werden. Bei der Excimerlaser-Reinigung werden im Anfangsstadium der a-Si-Abscheidung für die Festphasenepitaxie etwa 10 nm a-Si und Teile der Keimschicht durch Excimerlaser-Bestrahlung aufgeschmolzen. An der Grenzfläche befindliche Fremdatome können in der Siliciumschmelze diffundieren und verteilen sich im Schmelzgebiet. Nach dem epitaktischen Erstarren weist die neue Grenzfläche c-Si/a-Si eine geringere Konzentration an Fremdatomen auf. In Kombination mit der nasschemischen Reinigung wurden somit gute Bedingungen für defektarme Festphasenepitaxie vorgegeben.

**Polykristalline Kristallstruktur der Keimschicht** Die laserkristallisierten Keimschichten zeigen eine hervorragende Kristallqualität. Die dominierenden Defekte in den Keimschichten sind Zwillingskristallite (teilweise im Submikrometermaßstab) und Korngrenzen. Allerdings dürften Letztere wegen der großen Kristallite (im 100  $\mu\text{m}$ -Bereich) und der geringen Schichtdicke des Absorbers von wenigen Mikrometern nur eine untergeordnete Rolle bei der Rekombination spielen. Nach der epitaktischen Kristallisation kommen allerdings viele Versetzungen hinzu, die durch Defektätzen nach-

gewiesen wurden. Diese reduzieren lokal die Diffusionslänge und verringern Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte der Mesa-Solarzellen. Die Versetzungsdichte hängt von der Kristallorientierung der Keimschicht ab. Maximale Diffusionslängen (und dementsprechend minimale Versetzungsdichten) können für Kristallorientierungen nahe der  $\langle 100 \rangle$ -Orientierung erreicht werden. Bis zu einer Abweichung von  $20^\circ$  von  $\langle 100 \rangle$  bleibt die Diffusionslänge in etwa konstant. Mit zunehmender Annäherung an die  $\langle 111 \rangle$ -Kristallorientierung verringert sich die Diffusionslänge drastisch. Betrachtet man die effektive Diffusionslänge, die den Einfluss der Grenzflächenrekombination zwischen Keimschicht und Absorber einbezieht, liegen die gemessenen Diffusionslängen zwischen  $0,33 \dots 1,85 \mu\text{m}$ . Ferner korreliert die Diffusionslänge der Kristallorientierungen mit deren Wachstumsgeschwindigkeit beim epitaktischen Wachstum. So liegt zwischen der Wachstumsrate und der Diffusionslänge ein bilinearer Zusammenhang vor, wobei die Kristallite mit der höchsten Wachstumsrate auch die höchste Diffusionslänge aufweisen.

**Verspannungen in der Keimschicht** Ein typisches Merkmal der Keimschichten sind kontinuierliche Orientierungsänderungen innerhalb mancher Kristallite (hier Verspannungen genannt). Diese deuten auf Spannungen hin. Während mit Defektätzen solcher Bereiche der Keimschichten keine Defekte nachgewiesen werden konnten, zeigen sich nach der epitaktischen Kristallisation viele Defekte. Damit verbunden ist auch die starke Reduktion der Diffusionslänge. Tendenziell gilt: je mehr sich die Kristallorientierung pro Längeneinheit ändert, desto geringer ist die Diffusionslänge. Da die Verspannungen zum Großteil in Kristalliten nachgewiesen werden können, die zu  $\langle 100 \rangle$  tendieren, ergeben sich Reduktionen um mindestens 50% der Diffusionslänge im Vergleich zu „nicht verspannten“ Kristalliten gleicher mittlerer Orientierung.

**Laterales Überwachsen** Als letzten limitierenden Faktor konnte laterales Überwachsen festgestellt werden. Das laterale Überwachsen ist eine Folge der stark variierenden Wachstumsraten. So wachsen die  $\langle 100 \rangle$ -Kristallite bis zu einer Größenordnung schneller als andere Kristallorientierungen. Als Folge können sich bereits bis zur Oberfläche vorgedrungene Kristallite lateral ausweiten und die resultierenden Korngrenzen zu den angrenzenden Kristalliten sind nicht mehr senkrecht zur Oberfläche. Effektiv wird damit der Wirkungsquerschnitt der Rekombination an Korngrenzen erhöht.

Grundsätzlich muss erwähnt werden, dass der Aufbau der Mesa-Solarzellen und die Optimierungsverfahren (schnelles thermisches Ausheilen und die Wasserstoffpassivierung) nicht optimiert sind. Allerdings ist nicht zu erwarten, mit einer Optimierung beider Punkte die Werte des LLC-Verfahrens zu erreichen. Zu ähnlich sind sich die beiden Konzepte hinsichtlich Schichtaufbau und Material. Resümierend begrenzt die Anisotropie des epitaktischen Wachstums die Mesa-Solarzellen beträchtlich. Diese Erkenntnis wurde bereits bei vergleichbaren Epitaxieprozessen (Temperaturen im Bereich von  $600^\circ\text{C}$ ) im Zusammenhang mit polykristallinen Keimschichten erworben [57,172].

Um die Festphasenepitaxie der laserkristallisierten Keimschichten für photovoltaische Zwecke weiter zu verbessern, muss den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zufolge die Keimschicht optimiert werden. Das beinhaltet beispielsweise die Erhöhung des (100)-Anteils der Kristallite. Untersuchungen zur Laserkristallisation von Silicium belegen, dass eine (100)-Textur durch die geeignete Wahl des Schichtsystems und der Laserparameter erzeugt werden kann [173,174]. Auch ein Wechsel der Depositionsart des a-Si kann zu einer Erhöhung des (100)-Anteils beitragen [175].

Zusätzlich müssen die Verspannungen in den Kristalliten bei der Kristallisation der Keimschichten verringert werden. Weiterführende Experimente zum Verständnis der Entstehung sind dafür unabdingbar. Querschnitts TEM Aufnahmen eines solchen Bereiches können zum Verständnis beitragen und klären, ob in der Keimschicht wirklich keine geometrisch notwendigen Versetzungen zu finden sind. Aufbauend darauf kann ein Modell zur Bildung dieser (wahrscheinlich durch thermische Spannungen induzierten) Verspannungen aufgestellt werden.

Ein letzter nicht unwesentlicher Punkt umfasst die Behandlung der Keimschichtoberfläche. Letztlich zeigt die Tatsache, dass SPC-Solarzellen höhere Leerlaufspannungen als die meisten mit Seed Layer Verfahren hergestellten Solarzellen aufweisen, den großen Einfluss der Grenzfläche. Denn hinsichtlich der Korngröße und Defektdichte würde man Gegenteiliges erwarten. Im Rahmen der technologischen Möglichkeiten konnte die Reinigung der Keimschichtoberflächen zwar verbessert werden, dennoch zeigen die Untersuchungen zu den Mesa-Solarzellen noch Optimierungsbedarf. Neben der Anwendung der Excimerlaser-Reinigung kann durch die Verdickung des hochdotierten BSF während der a-Si Abscheidung für den Absorber der Einfluss der Grenzflächenrekombination verringert werden. Weitere Möglichkeiten zur Verbesserung der Reinigung der Keimschichtoberflächen sind die in situ Behandlung mit energiereichen Ionen oder einem Hochtemperaturschritt in der Vakuumkammer vor dem Abscheiden. Um die thermische Belastung des Substrats gering zu halten, müsste das Tempern allerdings sehr schnell geschehen.

Durch die vielen Limitationen, die bei Kristallisationsprozessen im Bereich von 600 °C entstehen, haben sich viele Arbeitsgruppen im Bereich der kristallinen Silicium-Dünnschichtphotovoltaik dem LPC Prozess zugewandt. Hier wird der Absorber durch einen Flüssigphasenprozess gebildet. Die ersten Ergebnisse sind vielversprechend und zeugen von der hohen Materialqualität. Bekommt man die hohen thermischen Spannungen und die damit verbundene Rissbildung in den Griff, hat dieses Konzept eines Tages gute Chancen der Siliciumwafer-Technologie Konkurrenz zu machen.

# Anhang A: Simulationsparameter

## A.1 Materialparameter

Für die theoretische Betrachtung der Transmissionskurven werden die optischen Konstanten der beteiligten Schichten benötigt. Nach [176] ändern sich die optischen Konstanten von a-Si und c-Si mit der Temperatur gemäß

$$n_{a/c}(T) = \frac{C_{n,a/c}(T - T_0)}{2n_0} + n_{0,c/a} \quad (A1)$$

$$k_{a/c}(T) = k_{0,c/a} \exp[C_{k,a/c}(T - T_0)]. \quad (A2)$$

Dabei sind  $k_{0,a/c}$  und  $n_{0,a/c}$  der Extinktionskoeffizient und der Brechungsindex bei der Raumtemperatur  $T_0 = 293$  K.  $C_{n,a/c}$  und  $C_{k,a/c}$  sind Anpassungsparameter. Die Werte der Anpassungsparameter (bei der Wellenlänge  $\lambda = 808$  nm) in den Gleichungen (A1) und (A2) wurden für a-Si (EBE-Abscheidung) aus [134] und für c-Si aus [177] entnommen. Für den Brechungsindex des Glases [86] und der Siliciumnitridschicht wurden die Werte bei Raumtemperatur verwendet. Letzterer wurde aus der Messung mit Spektralellipsometrie extrahiert. In Tabelle A.1 sind die verwendeten Parameter zusammengefasst.

*Tabelle A.1 Brechungsindex und Extinktionskoeffizient verschiedener Materialien bei der Wellenlänge  $\lambda = 808$  nm für die Bestimmung der opt. Transmission bei ca. 600 °C.*

Material	Brechungsindex	Extinktionskoeffizient
a-Si	4,239	0,1659
c-Si	3,842	0,0657
SiN <sub>x</sub>	2,116	0
Glas	1,466	0

Tabelle A.2 Materialparameter für die Simulation der Wärmeleitung mit Comsol.

Parameter	a-Si	c-Si	l-Si	SiN
Dicke d (nm)	10...50	200	> 1	80
Wärmeleitfähigkeit $\kappa$ (W/mK) [38,178]	1,79	$\begin{cases} 152399,52 \cdot T^{-1,226}, T < 1200 \text{ K} \\ 900,162 \cdot T^{-0,502}, T \geq 1200 \text{ K} \end{cases}$	$50,3 + 2,93 \cdot 10^{-2} (T - T_{M,c})$	$0,87 + 3,46 \cdot 10^{-3} \cdot T$
Wärmekapazität $c_p$ (J/kg K) [38,179]	$c_{p,cSi} - 8,00 + \frac{T}{9,84}$	$695,009 \exp(2,375 \cdot 10^{-4} T)$	1050	400
Dichte $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> ) [38,180]	2200	2320	2520	3000
Reflexionskoeff. $R$ [38]	0,55	$0,66 + 1,8 \cdot 10^{-5} T$	0,685	-
Absorptionskoeff. $\alpha$ (1/cm) [38]	$1,5 \cdot 10^6$	$\begin{cases} 1,7 \cdot 10^6, T < 1000 \text{ K} \\ 1,8 \cdot 10^6, T \geq 1000 \text{ K} \end{cases}$	$1,56 \cdot 10^6$	-

## A.2 Daten zur Simulation des Ladungstransports mit PC1D

*Tabelle A.3 Simulationsparameter für PC1D.*

Parameter	Wert
Reflektion an Rückseite	Spektral gemessen
Interne Reflexion an Grenzfläche c-Si/Al [74]	0,5
Emitterschichtdicke	200 nm
Emitterdotierung	$5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (uniform)
BSF Schichtdicke	200 nm
BSF Dotierung	$5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (uniform)
OF-Rekombination am Emitter [181]	1000 cm/s
OF-Rekombination am BSF [182]	$10^5 \text{ cm/s}$

Die restlichen Werte stammen aus der Materialdatenbank von PC1D für Silicium. Insbesondere wurden die Materialdaten für die Mobilität der Ladungsträger übernommen, die sich in Abhängigkeit der Dotierung bei 300 K gemäß

$$\mu(x) = \mu_{\min} + \frac{(\mu_{\max} - \mu_{\min})}{1 + \left( \frac{N_D(x) + N_A(x)}{N_{\text{ref}}} \right)^\alpha} \quad (\text{A3})$$

bestimmen lässt. Dabei geben  $N_D$  und  $N_A$  die Konzentrationen von n- und p-Dotierung an. Die restlichen Parameter sind empirische Variablen, abhängig von der Art der Ladungsträger und ob diese Majoritäten oder Minoritäten sind. Diffusionslängen können mit Hilfe der Mobilität und der Einsteinrelation für den Diffusionskoeffizienten aus der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau$  über

$$L = \sqrt{D\tau} = \sqrt{\frac{k_B T}{e} \mu \tau} \quad (\text{A4})$$

berechnet werden. Die Ladungsträgerlebensdauer der Minoritäten im Absorber wird durch Rekombination im Rahmen der Shockley-Read-Hall Theorie über ein Defektniveau in der Mitte der Bandlücke bestimmt.



## Anhang B: Interferenz an Mehrschichtsystemen

Folgende Ausführungen können im Detail in [183] nachgelesen werden. Betrachtet man die Transmission einer dünnen Schicht auf einem transparenten Substrat bei Benutzung einer kohärenten Lichtquelle wie eines Lasers, müssen Interferenzerscheinungen beachtet werden. Es wird eine Konfiguration wie in Abbildung 1 betrachtet, bei der das Licht senkrecht auf ein Mehrschichtsystem mit  $N$  Schichten fällt. Ferner wird die Transmission nur für die s-Polarisation bestimmt, für p-polarisiertes Licht gelten ähnliche Beziehungen. Unter der Annahme, dass die Kohärenzlänge des Laserlichts geringer als die Dicke des Substrates  $d_s$  und größer als die Schichtdicke des Mehrschichtsystems ist, folgt für die s-Polarisation

$$T_s = \frac{I_T}{I_0} = \frac{|t_{MS}|^2 |t_{s0}|^2 \exp[-2\text{Im}(\delta_s)]}{1 - |r_{MS}|^2 |r_{s0}|^2 \exp[-4\text{Im}(\delta_s)]}. \quad (\text{A5})$$

In Gleichung (A5) sind  $r_{s0}/t_{s0}$  die Fresnelkoeffizienten für die Grenzfläche Substrat/Luft,  $r_{MS}/t_{MS}$  die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten des Mehrschichtsystems und  $\delta_s$  die Phasenverschiebung beim Durchgang durch das Substrat. Die Phasenverschiebung hängt von der Wellenlänge des Lichtes  $\lambda$  und dem i.A. komplexen Brechungsindex des Substrates  $\hat{n}_s$  ab:

$$\delta_s = \frac{2\pi}{\lambda} d_s \sqrt{\hat{n}_s^2}$$

Die Fresnelkoeffizienten sind bei senkrechtem Einfall für die s-Polarisation

$$r_{s0} = \frac{\hat{n}_s - 1}{\hat{n}_s + 1} \text{ und } t_{s0} = \frac{2\hat{n}_s}{\hat{n}_s + 1}. \quad (\text{A6})$$

$r_{MS}$  und  $t_{MS}$  hängen wesentlich von den komplexen Brechungsindizes  $\hat{n}_1 \dots \hat{n}_N$  und den Schichtdicken  $d_1 \dots d_N$  der Einzelschichten ab und können mit Hilfe der Matrixmethode bestimmt werden. Jeder Einzelschicht wird eine charakteristische Matrix zugeordnet, so dass die  $k$ -te Schicht beschrieben wird durch die Matrix

$$M_k = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_k d_k\right) & -\frac{i}{\hat{n}_k} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_k d_k\right) \\ -i \hat{n}_k \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_k d_k\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_k d_k\right) \end{pmatrix} \quad (\text{A7})$$

Die charakteristische Matrix des Mehrschichtsystems ergibt sich durch das Matrixprodukt der Einzelschichten zu

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \prod_{k=1}^N M_k. \quad (\text{A8})$$

Aus den Matrixkomponenten der Matrix  $M$  können  $r_{\text{MS}}$  und  $t_{\text{MS}}$  über

$$t_{\text{MS}} = \frac{2\hat{n}_1}{(m_{11} + m_{12}\hat{n}_s)\hat{n}_1 + m_{21} + m_{22}\hat{n}_s} \quad (\text{A9})$$

und

$$r_{\text{MS}} = \frac{(m_{11} + m_{12}\hat{n}_s)\hat{n}_1 - (m_{21} + m_{22}\hat{n}_s)}{(m_{11} + m_{12}\hat{n}_s)\hat{n}_1 + m_{21} + m_{22}\hat{n}_s} \quad (\text{A10})$$

bestimmt werden, wobei für Gleichung (A10) die Reihenfolge der Multiplikation in Gleichung (A8) umgedreht werden muss, d.h. von  $k = N$  bis  $k = 1$  multipliziert werden muss.

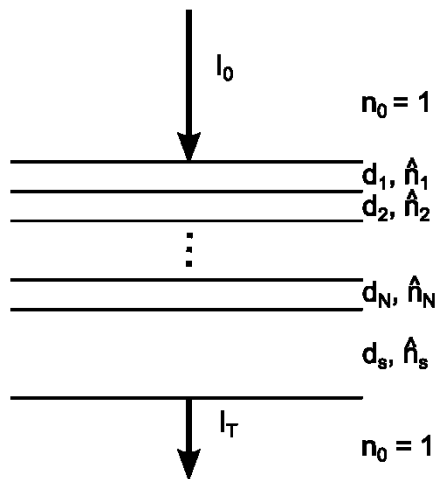


Abbildung 1 Schema zur Bestimmung der Mehrschichtinterferenz auf einem Substrat.

# Anhang C: EBIC-Messung

## C.1 Die Collection Efficiency eines pn-Übergangs

Betrachtet wird ein Halbleiter mit einem pn-Übergang, wie er schematisch in Abbildung 7-1 dargestellt ist. Die folgende Herleitung bezieht sich auf die Ausführungen von Kittler und Schröder [149]. Im neutralen Bereich des Halbleiters gilt unter stationären Verhältnissen nach den Gleichungen (2.6) und (2.8) für die Minoritätsladungsträger (hier im p-Gebiet)

$$\Delta n(\vec{r}) - \frac{1}{L_A^2} n(\vec{r}) = -\frac{1}{D_A} G_e(\vec{r}). \quad (\text{A11})$$

Benutzt wurde in Gleichung (A11) die Identität  $L = \sqrt{D\tau}$ . In Zylinderkoordinaten kann man Gleichung (A11) unter Beachtung der Rotationssymmetrie als

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - \frac{1}{L_A^2} n = -\frac{1}{D_A} G_e(r, z) \quad (\text{A12})$$

schreiben. Für die ortsabhängige Generationsrate  $G_e$  wird eine zylindersymmetrische gaußförmige Abhängigkeit in  $r$  angenommen, so dass

$$G_e(\vec{r}) = \frac{g_0}{R_G} \frac{\lambda_D(z/R_G)}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{A13})$$

angenommen werden kann. Führt man mit diesem Ansatz eine Integration bzgl.  $r$  von Gleichung (A12) aus, erhält man eine gewöhnliche Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \tilde{n}(z)}{dz^2} - \frac{1}{L_A^2} \tilde{n}(z) = -\frac{g_0}{D_A R_G} \lambda_D(z/R_G), \quad (\text{A14})$$

wobei die Ladungsträgerdichte in der Tiefe  $z$  über

$$\tilde{n}(z) = \int_0^{2\pi} \int_0^\infty r n(r, z) dr d\varphi \quad (\text{A15})$$

definiert wird. Die Lösung von Gleichung (A14) muss unter Beachtung der Randbedingung (2.9) gefunden werden, die sich bei dem in Abbildung 7-1 gezeigten Aufbau zu

$$\tilde{n}(z = z_3) = 0 \quad \text{und} \quad \left. \frac{d\tilde{n}(z)}{dz} \right|_{z=z_4} = \frac{S_A}{D_A} \tilde{n}(z) \Big|_{z=z_4} \quad (\text{A16})$$

ergeben. Die erste Bedingung folgt aus der Annahme, dass alle Ladungsträger, die die Raumladungszone erreichen, auch zum EBIC-Strom beitragen ( $S \rightarrow \infty$ ).

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (A14) mit den Randbedingungen (A16) ist bei Anregung im gesamten neutralen Bereich gegeben durch

$$\tilde{n}(z) = -\frac{g_0}{D_A R_G} \int_{z_3}^{z_4} \lambda_D(z/R_G) G_A(z, z') dz', \quad (\text{A17})$$

wobei  $G_A(z, z')$  die Greensche Funktion der Gleichung (A14) mit den Randbedingungen (A16) ist. Die Greensche Funktion lässt sich für die Differentialgleichung als

$$G_A = L_A \frac{S_A (\cosh X_3 - \cosh X_4) + \sinh X_3 - \sinh X_4}{2 \{ \cosh[(z_4 - z_3)/L_A] + S_A \sinh[(z_4 - z_3)/L_A] \}} \quad (\text{A18})$$

schreiben. Enthalten in Gleichung (A18) sind

$$X_3 = (z_3 + z_4 - z - z')/L_A \quad \text{und} \quad X_4 = (z_4 - z_3 - |z - z'|)/L_A \quad (\text{A19})$$

Um von der Ladungsträgerkonzentration zum Beitrag des Absorbers am EBIC-Strom zu gelangen, muss man das Oberflächenintegral

$$I_A = \int e \nabla n(\vec{r}) dA \quad (\text{A20})$$

an der Grenzfläche zur Raumladungszone (bei  $z = z_3$ ) auswerten. Mit Gleichung (A17) ergibt sich damit

$$I_A = -\frac{g_0}{R_G} \int_{z_3}^{z_4} \lambda_D(z/R_G) \left. \frac{\partial}{\partial z'} G_A(z, z') \right|_{z'=z_3} dz. \quad (\text{A21})$$

Nutzt man Gleichung (7.10) und

$$-\left. \frac{\partial}{\partial z'} G_A(z, z') \right|_{z'=z_3} = \frac{\exp\left(\frac{z - z_3}{L_A}\right) - \frac{S_A - 1}{S_A + 1} \exp\left(-\frac{z_4 - z_3}{L_A}\right)}{\exp\left(\frac{z_4 - z_3}{L_A}\right) - \frac{S_A - 1}{S_A + 1} \exp\left(-\frac{z_4 - z_3}{L_A}\right)}, \quad (\text{A22})$$

so landet man letztlich bei Gleichung (7.6). Eine ähnliche Betrachtung kann für den Emitter und Gleichung (7.4) angestellt werden.

## C.2 Bedingung für Niedriginjektion bei Anregung mit Elektronen

Zur Bestimmung der maximalen Überschussladungsträgerdichte  $\delta p$  bei Anregung mit einem Elektronenstrahl, muss wiederum die partielle Differentialgleichung

$$\Delta(\delta p(\vec{r})) - \frac{\delta p(\vec{r})}{L^2} = -\frac{g_0}{D} \quad (\text{A23})$$

gelöst werden, wobei  $L$  die konstante Diffusionslänge im Halbleitermaterial,  $g_0$  die homogene Generationsrate (pro Zeit- und Volumeneinheit) und  $D$  den Diffusionskoeffizienten darstellt. Außerdem muss an der Halbleiteroberfläche die Randbedingung

$$D \frac{\partial}{\partial z} \delta p(\vec{r}) = S \cdot \delta p(\vec{r}) \quad (\text{A24})$$

gelten, wobei  $S$  die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit angibt. In Näherung kann das Generationsvolumen bei Anregung mit einem Elektronenstrahl als Kugel mit Radius  $a$  angesehen werden (siehe Abbildung 2a), es empfiehlt sich demnach Gleichung (A23) in Kugelkoordinaten zu lösen:

$$\frac{d^2}{dr^2} \delta p(r) + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \delta p(r) - \frac{1}{L^2} \delta p(r) = \begin{cases} -g_0/D, & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (\text{A25})$$

Die allgemeine Lösung von Gleichung (A25) ist gegeben durch

$$\delta p_a(r) = \begin{cases} \frac{A \exp\left(-\frac{r}{L}\right) + \frac{L}{2} B \exp\left(\frac{r}{L}\right)}{r} + \frac{g_0 L^2}{D}, & r < a \\ \frac{C \exp\left(-\frac{r}{L}\right)}{r}, & r \geq a \end{cases} \quad (\text{A26})$$

Die Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  folgen aus der Stetigkeit von Gleichung (A26) und deren erster Ableitung bei  $r = a$  sowie der Forderung, dass (A26) bei  $r = 0$  endlich ist. Die vollständige Lösung der Differentialgleichung (A25) lautet somit

$$\delta p_a(r) = \begin{cases} \frac{g_0 L^2}{D} \left[ (a+L) e^{\left(-\frac{a}{L}\right)} \frac{\exp\left(-\frac{r}{L}\right) + \exp\left(\frac{r}{L}\right)}{2r} + 1 \right], & r < a \\ \frac{g_0 L^2}{D} \left[ (a+L) e^{\left(-\frac{a}{L}\right)} - (a-L) e^{\left(\frac{a}{L}\right)} \right] \frac{\exp\left(-\frac{r}{L}\right)}{2r}, & r \geq a \end{cases} \quad (\text{A27})$$

Als letztes muss noch die Randbedingung (A24) beachtet werden. Analytisch kann man das Randwertproblem nur für die Spezialfälle von verschwindender und unendlicher Oberflächenrekombination lösen. Da die Oberflächenrekombination effektiv die Ladungsträgerdichte reduziert, ist im Extremfall für verschwindende Oberflächenrekombination ( $S = 0$ ) das höchste  $\delta p$  zu erwarten. Für  $S = 0$  konstruiert man eine spezielle Lösung von (A25), indem man eine zur Halbleiteroberfläche symmetrische Spiegelladung außerhalb des Halbleiters zur allgemeinen Lösung (A27) addiert:

$$\delta p_s(r) = \delta p_a(r) + \delta p_a(r'). \quad (\text{A28})$$

Nimmt man wie in [155] an, dass das Zentrum des Generationsvolumens im Abstand von  $a$  von der Oberfläche erzeugt wird, muss für die Abschätzung der maximalen Überschussladungsträgerdichte im Zentrum des Generationsvolumens in Gleichung (A28)  $r = 0$  und  $r' = 2a$  eingesetzt werden. Das Ergebnis ist Gleichung (7.9):

$$\delta p_{\max} = \frac{g_0 L^2}{D} \left[ 1 - \left( \frac{L}{4a} + \frac{a}{L} + \frac{3}{4} \right) \exp\left(-\frac{a}{L}\right) + \frac{a+L}{4a} \exp\left(-\frac{3a}{L}\right) \right] \quad (\text{A29})$$

Betrachtet man den Extremfall  $L \gg a$ , müssen die Exponentialfunktionen in Gleichung (A29) bis zur 3. Ordnung in eine Taylor-Reihe entwickelt werden, um zur Gleichung (7.8) zu kommen.

Mit Hilfe von Gleichung (7.10) lässt sich  $\Delta p_{\max}$  über Gleichung (A29) bestimmen. Das Ergebnis ist in Abbildung 2b dargestellt und belegt, dass bei einem Strahlstrom von  $I_B = 50$  pA mit dem Radius der kugelförmigen Anregung  $a = R_G/2$  (Gleichung (7.1)) die generierte Ladungsträgerkonzentration stets vernachlässigbar zur Dotierung typischer untersuchter Absorber von ca.  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ist (die restlichen verwendeten Parameter sind  $f = 0,1$ ,  $e_i = 3,63$  eV und  $D = 30 \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

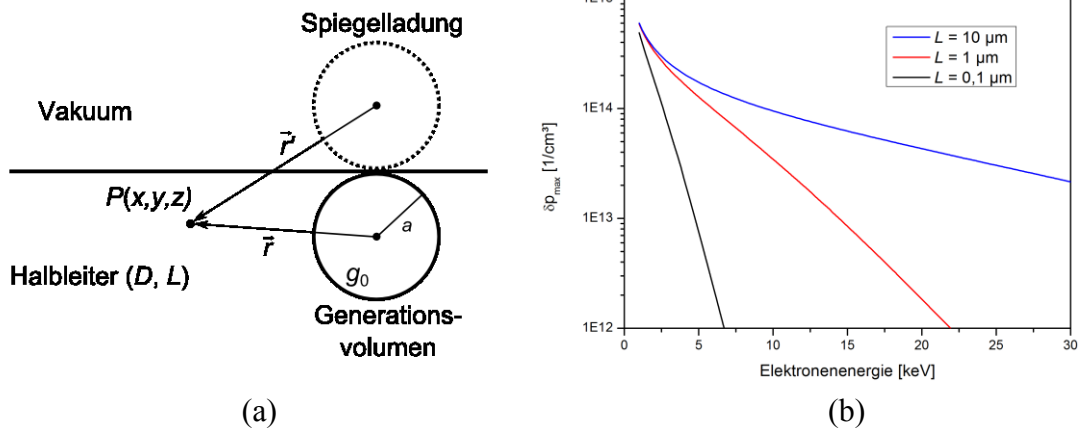


Abbildung 2 Zur Bestimmung der maximalen Überschussladungsträgerkonzentration. (a) Schematische Darstellung zur Abschätzung der maximalen Überschussladungsträgerkonzentration. (b) Maximale Überschussladungsträgerkonzentration nach Gleichung (A29) für verschiedene Diffusionslängen im Halbleitermaterial.

# Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit. Erneuerbare Energien in Zahlen, 2012. [http://www.erneuerbare-energien.de/fileadmin/Daten\\_EE/Dokumente\\_\\_PDFs\\_/ee\\_in\\_zahlen\\_bf.pdf](http://www.erneuerbare-energien.de/fileadmin/Daten_EE/Dokumente__PDFs_/ee_in_zahlen_bf.pdf).
- [2] C. Podewils. It's all over. *Photon International*, 1-2013:42–49, 2013.
- [3] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 43). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22:1–9, 2014.
- [4] D. v. Gestel, I. Gordon und J. Poortmans. Aluminum-induced crystallization for thin-film polycrystalline silicon solar cells: Achievements and perspective. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:261–270, 2013.
- [5] S. Reber, A. Eyer und F. Haas. High-throughput zone-melting recrystallization for crystalline silicon thin-film solar cells. *Journal of Crystal Growth*, 287:391–396, 2006.
- [6] M. Keevers, T. Young, U. Schuberts und M. Green. 10% efficient CSG minimodules. In *Proceedings 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy*, 1783, 2007.
- [7] S. Gall, C. Becker, E. Conrad, P. Dogan, F. Fenske, B. Gorka, K. Y. Lee, B. Rau, F. Ruske und B. Rech. Polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93:1004–1008, 2009.
- [8] F. Falk und G. Andrä. Laser crystallization - a way to produce crystalline silicon films on glass or on polymer substrates. *Journal of Crystal Growth*, 287:397–401, 2006.
- [9] S. Gall, J. Schneider, J. Klein, K. Hübener, M. Muske, B. Rau, E. Conrad, I. Sieber, K. Petter, K. Lips, M. Stöger-Pollach, P. Schattschneider und W. Fuhs. Large-grained polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 511-512:7–14, 2006.
- [10] S. He, J. Janssens, J. Wong und A. B. Sproul. The influence of base doping density on the performance of evaporated poly-Si thin-film solar cells by solid-phase epitaxy. *Thin Solid Films*, 519:475–478, 2010.
- [11] S. He, J. Wong, D. Inn, B. Hoex, A. G. Aberle und A. B. Sproul. Influences of oxygen contamination on evaporated poly-Si thin-film solar cells by solid-phase epitaxy. *Thin Solid Films*, 518:4351–4355, 2010.

- [12] S. He, J. Wong, P. Widenborg, A. Aberle, A. Sproul und X. Hao. The influence of seed layer crystallographic features on the epitaxial grown poly-Si thin-film solar cell performance. In *Proceedings 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain*, 2352, 2008.
- [13] G. Andrä, J. Plentz, A. Gawlik, E. Ose, F. Falk und K. Lauer. Advances in multicrystalline LLC-Si thin film solar cells. In *Proceedings 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy*, 1967, 2007.
- [14] J. Plentz, G. Andrä, A. Gawlik, I. Höger, G. Jia und F. Falk. Polycrystalline silicon thin-film solar cells prepared by layered laser crystallization with 540 mV open circuit voltage. *Thin Solid Films*, 562:430–434, 2014.
- [15] D. v. Gestel, I. Gordon, H. Bender, D. Saurel, J. Vanacken, G. Beaucarne und J. Poortmans. Intragrain defects in polycrystalline silicon layers grown by aluminum-induced crystallization and epitaxy for thin-film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 105:114507, 2009.
- [16] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate und D. C. Jacobson. Heat of crystallization and melting point of amorphous silicon. *Applied Physics Letters*, 42:698, 1983.
- [17] R. Becker und W. Döring. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen der Physik*, 24:719–752, 1935.
- [18] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag München, 2009.
- [19] K. A. Jackson und B. Chalmers. Kinetics of Solidification. *Canadian Journal of Physics*, 34:473–490, 1956.
- [20] D. Kashchiev. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surface Science*, 14:209–220, 1969.
- [21] M. Avrami. Granulation, Phase Change und Microstructure Kinetics of Phase Change. *The Journal of Chemical Physics*, 9:177, 1941.
- [22] R. B. Bergmann. Optical in situ monitoring of solid phase crystallization of amorphous silicon. *Journal of Crystal Growth*, 165:341–344, 1996.
- [23] H. Kumomi und T. Yonehara. Transient nucleation and manipulation of nucleation sites in solid-state crystallization of a-Si films. *Journal of Applied Physics*, 75:2884, 1994.
- [24] G. Mannino, C. Spinella, R. Ruggeri, A. La Magna, G. Fisicaro, E. Fazio, F. Neri und V. Privitera. Crystallization of implanted amorphous silicon during millisecond annealing by infrared laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 97:022107, 2010.



- [25] T. Sontheimer, S. Scherf, C. Klimm, C. Becker und B. Rech. Characterization and control of crystal nucleation in amorphous electron beam evaporated silicon for thin film solar cells. *Journal of Applied Physics*, 110:063530, 2011.
- [26] C. Spinella, S. Lombardo und F. Priolo. Crystal grain nucleation in amorphous silicon. *Journal of Applied Physics*, 84:5383–5414, 1998.
- [27] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate und D. C. Jacobson. Calorimetric studies of crystallization and relaxation of amorphous Si and Ge prepared by ion implantation. *Journal of Applied Physics*, 57:1795–1804, 1985.
- [28] P. A. Stolk, A. Polman und W. C. Sinke. Experimental test of kinetic theories for heterogeneous freezing in silicon. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 47:5–13, 1993.
- [29] G.-L. Olson und J.A. Roth. Kinetics Of Solid Phase Crystallization in Amorphous Silicon. *Materials Science Reports*, 3:1–78, 1988.
- [30] S. Stiffler, Michael Thompson und P. Peercy. Supercooling and Nucleation of Silicon after Laser Melting. *Physical Review Letters*, 60:2519–2522, 1988.
- [31] D. Li und D. M. Herlach. High undercooling of bulk molten silicon by containerless processing. *Europhysics Letters*, 34:423–428, 1996.
- [32] K. N. Tu. Measurement of the interfacial energy between amorphous Si and crystalline Si. *Applied Physics A: Solids and Surfaces*, 53:32–34, 1991.
- [33] G. Andrä, I. Höger, J. Bergmann, A. Gawlik, J. Plentz, E. Ose, F. Falk, B. Burghardt und S. Schippel. Laser crystallized silicon layers for multicrystalline thin-film solar cells. In *Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, 2521, 2009.
- [34] R. B. Bergmann, J. Köhler, R. Dassow, C. Zaczek und J. H. Werner. Nucleation and Growth of Crystalline Silicon Films on Glass for Solar Cells. *Physica Status Solidi A*, 166:587–602, 1998.
- [35] E. Fogarassy, S. de Unamuno, P. Legagneux, F. Plais, D. Pribat, B. Godard und M. Stehle. Surface melt dynamics and super lateral growth regime in long pulse duration excimer laser crystallization of amorphous Si films. *Thin Solid Films*, 337:143–147, 1999.
- [36] M. Hatano, S. Moon, M. Lee, K. Suzuki und C. P. Grigoropoulos. Excimer laser-induced temperature field in melting and resolidification of silicon thin films. *Journal of Applied Physics*, 87:36–43, 2000.
- [37] J. F. Michaud, R. Rogel, T. Mohammed-Brahim und M. Sarret. CW argon laser crystallization of silicon films: Structural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352:998–1002, 2006.

- [38] S. de Unamuno und E. Fogarassy. A thermal description of the melting of c- and a-silicon under pulsed excimer lasers. *Applied Surface Science*, 36:1–11, 1989.
- [39] J. Viatella und R. K. Singh. Transient recrystallization of amorphous silicon films. *Materials Science and Engineering: B*, 47:78–86, 1997.
- [40] G. L. Olson und J. A. Roth. *Handbook of Crystal Growth 3 - Thin Films and Epitaxy*, Kapitel: Solid Phase Epitaxy, 257–312. Elsevier, 1994.
- [41] U. Köster. Crystallization of amorphous silicon films. *Physica Status Solidi A*, 48:313–321, 1978.
- [42] Y. Tao, S. Varlamov, O. Kunz, Z. Ouyang, J. Wong, T. Soderstrom, M. Wolf und R. Egan. Effects of annealing temperature on crystallisation kinetics, film properties and cell performance of silicon thin-film solar cells on glass. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101:186–192, 2012.
- [43] L. Csepregi, E. F. Kennedy, J. W. Mayer und T. W. Sigmon. Substrate-orientation dependence of the epitaxial regrowth rate from Si-implanted amorphous Si. *Journal of Applied Physics*, 49:3906–3911, 1978.
- [44] E. F. Kennedy, L. Csepregi, J. W. Mayer und T. W. Sigmon. Influence of  $^{16}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ , and noble gases on the crystallization of amorphous Si layers. *Journal of Applied Physics*, 48:4241–4246, 1977.
- [45] A. V. Zotov und V. V. Korobtsov. Present status of solid phase epitaxy of vacuum-deposited silicon. *Journal of Crystal Growth*, 98:519–530, 1989.
- [46] S. M. Celik und M. C. Öztürk. Low Thermal Budget Surface Preparation for Selective Epitaxy. A Study on Process Robustness. *Journal of The Electrochemical Society*, 146:1557–1564, 1999.
- [47] J. H. Comfort, L. M. Garverick und R. Reif. Silicon surface cleaning by low dose argon-ion bombardment for low-temperature (750 °C) epitaxial silicon deposition. *Journal of Applied Physics*, 62:3388–3397, 1987.
- [48] D. Amkreutz, J. Haschke, T. Häring, F. Ruske und B. Rech. Conversion efficiency and process stability improvement of electron beam crystallized thin film silicon solar cells on glass. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 123:13–16, 2014.
- [49] L. Cernel, I. Gordon, D. Van Gestel, G. Beaucarne, J. Poortmans und A. Stesmans. High open-circuit voltage values on fine-grained thin-film polysilicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 100:063702, 2006.
- [50] M. P. Godlewski, C. R. Baraona und H. W. Brandhorst. Low-high junction theory applied to solar cells. *Solar Cells*, 29:131–150, 1990.

- [51] A. Goetzberger, J. Knobloch und B. Voß. *Crystalline Silicon Solar Cells*. John Wiley and Sons, 1998.
- [52] P. Würfel. *Physics of Solar Cells*. Wiley-VCH Verlag, 2005.
- [53] D. A. Clugston und P. A. Basore. PC1D version 5: 32-bit solar cell modeling on personal computers. In *Proceedings of the Conference Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 207, 1997.
- [54] R. Stangl, M. Kriegel und M. Schmidt. Afors-Het, a numerical PC-program for Simulation of (thin film) heterojunction solar cells, version 2.0 (open-source on demand), to be distributed for public use. In *Proceedings 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelone, Spain*, 814, 2005.
- [55] W. Shockley. The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors. *Bell System Technical Journal*, 28:435–489, 1949.
- [56] R. Brendel und U. Rau. Injection and Collection Diffusion Lengths of Polycrystalline Thin-Film Solar Cells. *Solid State Phenomena*, 67-68:81–88, 1999.
- [57] C. Becker, D. Amkreutz, T. Sontheimer, V. Preidel, D. Lockau, J. Haschke, L. Jogschies, C. Klimm, J. J. Merkel, P. Plocica, S. Steffens und B. Rech. Polycrystalline silicon thin-film solar cells: Status and perspectives. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:112–123, 2013.
- [58] A. G. Aberle. Fabrication and characterisation of crystalline silicon thin-film materials for solar cells. *Thin Solid Films*, 511–512:26–34, 2006.
- [59] M. Fehr, P. Simon, T. Sontheimer, C. Leendertz, B. Gorka, A. Schnegg, B. Rech und K. Lips. Influence of deep defects on device performance of thin-film polycrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 101:123904, 2012.
- [60] M. A. Green, P. A. Basore, N. Chang, D. Clugston, R. Egan, R. Evans, D. Hogg, S. Jarnason, M. Keevers, P. Lasswell, J. O’Sullivan, U. Schubert, A. Turner, S. R. Wenham und T. Young. Crystalline silicon on glass (CSG) thin-film solar cell modules. *Solar Energy*, 77:857–863, 2004.
- [61] H. Hidayat, A. Kumar, F. Law, C. Ke, P. I. Widenborg und A. G. Aberle. Impact of rapid thermal annealing temperature on non-metallised polycrystalline silicon thin-film diodes on glass. *Thin Solid Films*, 534:629–635, 2013.
- [62] J. Huang, J. Wong, M. Keevers und M. Green. Cell performance limitations of polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass by transmission electron microscopy. In *Proceedings 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain*, 3565, 2010.

- [63] F. Law, Y. Yi, Hidayat, P. I. Widenborg, J. Luther und B. Hoex. Identification of geometrically necessary dislocations in solid phase crystallized poly-Si. *Journal of Applied Physics*, 114:043511, 2013.
- [64] T. Mchedlidze und M. Kittler. Investigation of defect states in heavily dislocated thin silicon films. *Journal of Applied Physics*, 111:053706, 2012.
- [65] Z. Ouyang, O. Kunz, A. B. Sproul und S. Varlamov. Influence of the absorber doping for p-type polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass prepared by electron beam evaporation and solid-phase crystallization. *Journal of Applied Physics*, 109:054510, 2011.
- [66] J. Wong, J. Huang, S. Varlamov, M. A. Green und M. Keevers. The roles of shallow and deep levels in the recombination behavior of polycrystalline silicon on glass solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20:915–922, 2012.
- [67] J. Wong, J. L. Huang, S. Varlamov, M. A. Green, R. Evans, M. Keevers und R. J. Egan. Structural inhomogeneities in polycrystalline silicon on glass solar cells and their effects on device characteristics. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19:695–705, 2011.
- [68] D. Lausch, M. Werner, V. Naumann, J. Schneider und C. Hagendorf. Investigation of modified p-n junctions in crystalline silicon on glass solar cells. *Journal of Applied Physics*, 109:084513, 2011.
- [69] F. Liu, M. J. Romero, K. M. Jones, A. G. Norman, M. M. Al-Jassim, D. Inns und A. G. Aberle. Intragrain defects in polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass by aluminum-induced crystallization and subsequent epitaxy. *Thin Solid Films*, 516:6409–6412, 2008.
- [70] J. Schneider, J. Dore, S. Christiansen, F. Falk, N. Lichtenstein, B. Valk, R. Lewandowska, A. Slaoui, X. Maeder, J. L. Lábár, G. Sáfran, M. Werner und C. Hagendorf. Solar cells from crystalline silicon on glass made by laser crystallized seed layers and subsequent solid phase Epitaxy. In *Proceedings 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain*, 3573, 2010.
- [71] P. I. Widenborg, A. Straub und A. G. Aberle. Epitaxial thickening of AIC poly-Si seed layers on glass by solid phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 276:19–28, 2005.
- [72] D. Amkreutz, J. Müller, M. Schmidt, T. Hänel und T. F. Schulze. Electron-beam crystallized large grained silicon solar cell on glass substrate. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19:937–945, 2011.
- [73] J. Dore, R. Evans, U. Schubert, B. D. Eggleston, D. Ong, K. Kim, J. Huang, O. Kunz, M. Keevers, R. Egan, S. Varlamov und M. A. Green. Thin-film poly-

- crystalline silicon solar cells formed by diode laser crystallisation. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21:1377–1383, 2013.
- [74] J. Dore, S. Varlamov, R. Evans, B. Eggleston, D. Ong, O. Kunz, J. Huang, U. Schubert, K. H. Kim, R. Egan und M. Green. Performance potential of low-defect density silicon thin-film solar cells obtained by electron beam evaporation and laser crystallisation. *EPJ Photovoltaics*, 4:40301, 2013.
- [75] J. Haschke, L. Jogschies, D. Amkreutz, L. Korte und B. Rech. Polycrystalline silicon heterojunction thin-film solar cells on glass exhibiting 582 mV open-circuit voltage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115:7–10, 2013.
- [76] S. Varlamov, J. Dore, R. Evans, D. Ong, B. Eggleston, O. Kunz, U. Schubert, T. Young, J. Huang, T. Soderstrom, K. Omaki, K. Kim, A. Teal, M. Jung, J. Yun, Z. M. Pakhurrudin, R. Egan und M. A. Green. Polycrystalline silicon on glass thin-film solar cells: A transition from solid-phase to liquid-phase crystallised silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:246–255, 2013.
- [77] B. Gorka. *Hydrogen Passivation of Polycrystalline Si Thin Film Solar Cells*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2010.
- [78] B. Rau, T. Weber, B. Gorka, P. Dogan, F. Fenske, K.Y. Lee, S. Gall und B. Rech. Development of a rapid thermal annealing process for polycrystalline silicon thin-film solar cells on glass. *Materials Science and Engineering: B*, 159-160:329–332, 2009.
- [79] M. L. Terry, A. Straub, D. Inns, D. Song und A. G. Aberle. Large open-circuit voltage improvement by rapid thermal annealing of evaporated solid-phase-crystallized thin-film silicon solar cells on glass. *Applied Physics Letters*, 86:172108, 2005.
- [80] R. Egan, M. Keevers, U. Schubert, T. Young, R. Evans, S. Partlin, M. Wolf, J. Schneider, D. Hogg, B. Eggleston, M. Green, F. Falk, A. Gawlik, G. Andrä, M. Werner, P. Dogan, T. Sontheimer und S. Gall. CSG minimodules using electron-beam evaporated silicon. In *Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, 2279, 2009.
- [81] G. Ekanayake, T. Quinn und H. S. Reehal. Large-grained poly-silicon thin films by aluminium-induced crystallisation of microcrystalline silicon. *Journal of Crystal Growth*, 293:351–358, 2006.
- [82] O. Nast und S. R. Wenham. Elucidation of the layer exchange mechanism in the formation of polycrystalline silicon by aluminum-induced crystallization. *Journal of Applied Physics*, 88:124, 2000.
- [83] P. Prathap, O. Tuzun, D. Madi und A. Slaoui. Thin film silicon solar cells by AIC on foreign substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:S44–S52, 2011.

- [84] P. Dogan, E. Rudigier, F. Fenske, K. Y. Lee, B. Gorka, B. Rau, E. Conrad und S. Gall. Structural and electrical properties of epitaxial Si layers prepared by E-beam evaporation. *Thin Solid Films*, 516:6989–6993, 2008.
- [85] J. Platen, B. Selle, I. Sieber, U. Zeimer und W. Fuhs. Homoepitaxial Growth of Si at Low Temperature (325 °C). *Material Research Society Proceedings*, 570:91, 1999.
- [86] Schott AG. *Schott Borofloat 33 Produktbeschreibung*, April 2014.  
[http://www.schott.com/borofloat/german/download/borofloat\\_33\\_de.pdf](http://www.schott.com/borofloat/german/download/borofloat_33_de.pdf) vom 20.04.2014.
- [87] J. E. Mahan, editor. *Physical vapor deposition of thin films*. John Wiley and Sons, 2000.
- [88] W. Kern. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *Journal of The Electrochemical Society*, 137:1887, 1990.
- [89] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami und K. Suma. Control factor of native oxide growth on silicon in air or in ultrapure water. *Applied Physics Letters*, 55:562–564, 1989.
- [90] B. Rau, E. Conrad und S. Gall. Influence of post-deposition treatments of absorber layers on poly-Si thin-film solar cells on glass grown by ECRCVD. In *Proceedings of the European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 1418–1421, 2006.
- [91] L. Cernel, I. Gordon, K. Van Nieuwenhuysen, D. Van Gestel, G. Beaucarne und J. Poortmans. Defect passivation in chemical vapour deposited fine-grained polycrystalline silicon by plasma hydrogenation. *Thin Solid Films*, 487:147–151, 2005.
- [92] D. Madi, A. Focsa, S. Roques, S. Schmitt, A. Slaoui und B. Birouk. Effect of MW-ECR plasma hydrogenation on polysilicon films based solar cells. *Energy Procedia*, 2:151–157, 2010.
- [93] J. Plentz. *Laserkristallisierte multikristalline Silicium-Dünnschicht-Solarzellen auf Glas*. Dissertation, Technische Universität Ilmenau, 2013.
- [94] A. F. Bogenschütz. *Ätzpraxis für Halbleiter*. Carl Hanser Verlag, 1967.
- [95] O. Kunz, J. Wong, J. Janssens, J. Bauer, O. Breitenstein und A. G. Aberle. Shunting problems due to sub-micron pinholes in evaporated solid-phase crystallised poly-Si thin-film solar cells on glass. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 17:35–46, 2009.
- [96] A. J. Schwartz, M. Kumar und B. L. Adams. *Electron Backscatter Diffraction in Material Science*. Kluwer Academic Publisher, 2000.

- [97] J. R. Michael. *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, Kapitel: Characterization of Nano-Crystalline Materials Using Electron Backscatter Diffraction in the Scanning Electron Microscope, 401–425. Kluwer Academic Publisher, 2005.
- [98] H. J. Bunge und P. Morris. *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods*. Butterworth-Heinemann, 1983.
- [99] T. Gimpel, I. Höger, F. Falk, W. Schade und S. Kontermann. Electron backscatter diffraction on femtosecond laser sulfur hyperdoped silicon. *Applied Physics Letters*, 101:111911, 2012.
- [100] S. I. Wright und M. M. Nowell. EBSD Image Quality Mapping. *Microscopy and Microanalysis*, 12:72, 2006.
- [101] N. Allain-Bonasso, F. Wagner, S. Berbenni und D. P. Field. A study of the heterogeneity of plastic deformation in IF steel by EBSD. *Materials Science and Engineering: A*, 548:56–63, 2012.
- [102] H. J. Leamy. Charge collection scanning electron microscopy. *Journal of Applied Physics*, 53:R51, 1982.
- [103] R. D. Ryan. Precision Measurements of the Ionization Energy and Its Temperature Variation in High Purity Silicon Radiation Detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 20:473–480, 1973.
- [104] T. E. Everhart und P. H. Hoff. Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials. *Journal of Applied Physics*, 42:5837, 1971.
- [105] N. Yao. *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, Kapitel: Focused Ion Beam System - a Multifunctional Tool for Nanotechnology, 247–286. Kluwer Academic Publisher, 2005.
- [106] M. Y. Ali, W. Hung und F. Yongqi. A review of focused ion beam sputtering. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 11:157–170, 2010.
- [107] A. A. Tseng. Recent developments in micromilling using focused ion beam technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14:R15–R34, 2004.
- [108] S. Rubanov und P. R. Munroe. Investigation of the structure of damage layers in TEM samples prepared using a focused ion beam. *Journal of Materials Science Letters*, 20:1181–1183, 2001.
- [109] F. Secco. Dislocation Etch for (100) Planes in Silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 119:948, 1972.
- [110] M. Wright Jenkins. A New Preferential Etch for Defects in Silicon Crystals. *Journal of The Electrochemical Society*, 124:757, 1977.

- [111] M. K. Sanganeria. Ultrahigh Vacuum Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition of Epitaxial Silicon on (100) Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 142:3970, 1995.
- [112] I. Höger, T. Schmidt, A. Landgraf, M. Schade, A. Gawlik, G. Andrä, H. S. Leipner und F. Falk. In situ excimer laser irradiation as cleaning tool for solid phase epitaxy of laser crystallized polycrystalline silicon thin films. *Physica Status Solidi A*, 210:2729–2735, 2013.
- [113] H. J. Queisser. Properties of Twin Boundaries in Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 110:52–56, 1963.
- [114] V. Randle. A methodology for grain boundary plane assessment by single-section trace analysis. *Scripta Materialia*, 44:2789–2794, 2001.
- [115] S. I. Wright und R. J. Larsen. Extracting twins from orientation imaging microscopy scan data. *Journal of Microscopy*, 205:245–252, 2002.
- [116] H. F. Mataré. Carrier transport at grain boundaries in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 56:2605–2631, 1984.
- [117] W. Seifert, G. Morgenstern und M. Kittler. Influence of dislocation density on recombination at grain boundaries in multicrystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 8:1687, 1993.
- [118] S. Christiansen, P. Lengsfeld, J. Krinke, M. Nerding, N. H. Nickel und H. P. Strunk. Nature of grain boundaries in laser crystallized polycrystalline silicon thin films. *Journal of Applied Physics*, 89:5348–5354, 2001.
- [119] X. Maeder, C. Niederberger, S. Christiansen, A. Bochmann, G. Andrä, A. Gawlik, F. Falk und J. Michler. Microstructure and lattice bending in polycrystalline laser-crystallized silicon thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 519:58–63, 2010.
- [120] M. von Allmen, S. S. Lau, J. W. Mayer und W. F. Tseng. Solid-state epitaxial growth of deposited Si films. *Applied Physics Letters*, 35:280–282, 1979.
- [121] L. S. Hung, S. S. Lau, M. von Allmen, J. W. Mayer, B. M. Ullrich, J. E. Baker, P. Williams und W. F. Tseng. Epitaxial growth of Si deposited on (100) Si. *Applied Physics Letters*, 37:909–911, 1980.
- [122] I.-C. Hsieh, S.-Y. Lien und D.-S. Wu. Transformation of microcrystalline silicon films by excimer-laser-induced crystallization. *Thin Solid Films*, 473:169–175, 2005.
- [123] M. Bauer, M. Oehme und E. Kasper. Crystalline to amorphous phase transition in very low temperature molecular beam epitaxy. *Materials Science and Engineering: B*, 89:263–268, 2002.



- [124] D. J. Eaglesham. Semiconductor molecular-beam epitaxy at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 77:3597–3617, 1995.
- [125] Y. Ota. Silicon molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*, 106:1–136, 1983.
- [126] M. Nerding, L. Oberbeck, T. A. Wagner, R. B. Bergmann und H. P. Strunk. Single to polycrystalline transition in silicon growth by ion-assisted deposition at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 93:2570, 2003.
- [127] K. Miki, K. Sakamoto und T. Sakamoto. Surface preparation of Si substrates for epitaxial growth. *Surface Science*, 406:312–327, 1998.
- [128] O. Madelung, editor. *Landolt-Boernstein - Numerical data and functional relationships in science and technology: new series*, volume III/22b. Springer, 1987.
- [129] O. Madelung, editor. *Landolt-Boernstein - Numerical data and functional relationships in science and technology: new series*, volume III/17c. Springer, 1988.
- [130] M. J. Aziz. Model for solute redistribution during rapid solidification. *Journal of Applied Physics*, 53:1158–1168, 1982.
- [131] T. Nozaki, Y. Yatsurugi, N. Akiyama, Y. Endo und Y. Makide. Behaviour of light impurity elements in the production of semiconductor silicon. *Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry*, 19:109–128, 1974.
- [132] S. R. Kasi, M. Liehr, P. A. Thiry, H. Dallaporta und M. Offenbergl. Hydrocarbon reaction with HF-cleaned Si(100) and effects on metal-oxide-semiconductor device quality. *Applied Physics Letters*, 59:108–110, 1991.
- [133] J. S. Custer. The Amorphous Side of Solid Phase Epitaxy. In *Crucial Issues in Semiconductor Materials and Processing Technologies*, 477–482. Springer Verlag, 1992.
- [134] J. Bergmann, M. Heusinger, G. Andrae und F. Falk. Temperature dependent optical properties of amorphous silicon for diode laser crystallization. *OPTICS EXPRESS*, 20:A856–A863, 2012.
- [135] J. Kim, D. Inns und D. K. Sadana. Cracking behavior of evaporated amorphous silicon films. *Thin Solid Films*, 518:4908–4910, 2010.
- [136] M. Bauer, M. Oehme, M. Sauter, G. Eifler und E. Kasper. Time resolved reflectivity measurements of silicon solid phase epitaxial regrowth. *Thin Solid Films*, 364:228–232, 2000.
- [137] A. Lietoila, A. Wakita, T. W. Sigmon und J. F. Gibbons. Epitaxial regrowth of intrinsic, 31P-doped and compensated (31P+11B-doped) amorphous Si. *Journal of Applied Physics*, 53:4399–4405, 1982.

- [138] P. Blood und J. W. Orton. *The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carrier and Electron States*, volume 14 of *Techniques of Physics*. Academic Press, 1992.
- [139] S. Steffens, C. Becker, J.-H. Zollondz, A. Chowdhury, A. Slaoui, S. Lindekugel, U. Schubert, R. Evans und B. Rech. Defect annealing processes for polycrystalline silicon thin-film solar cells. *Materials Science and Engineering: B*, 178:670–675, 2013.
- [140] I. Brazil und M. A. Green. Investigating polysilicon thin film structural changes during rapid thermal annealing of a thin film crystalline silicon on glass solar cell. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 21:994–999, 2010.
- [141] G. Beaucarne, S. Bourdais, A. Slaoui und J. Poortmans. Thin-film polycrystalline Si solar cells on foreign substrates: film formation at intermediate temperatures (700-1300 °C). *Applied Physics A*, 79:469–480, 2004.
- [142] V. Perraki. Modelling of recombination velocity and doping influence in epitaxial silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94:1597–1603, 2010.
- [143] M. A. Green. *Solar cells: Operating Principles, Technology, and System Applications*. Prentice-Hall, 1982.
- [144] D. Inns, T. Puzzer und A. G. Aberle. Localisation of the p-n junction in polysilicon thin-film diodes on glass by high-resolution cross-sectional electron-beam induced current imaging. *Thin Solid Films*, 515:3806–3809, 2007.
- [145] R. Corkish, T. Puzzer, A. B. Sproul und K. L. Luke. Quantitative interpretation of electron-beam-induced current grain boundary contrast profiles with application to silicon. *Journal of Applied Physics*, 84:5473, 1998.
- [146] C. Donolato. Theory of beam induced current characterization of grain boundaries in polycrystalline solar cells. *Journal of Applied Physics*, 54:1314, 1983.
- [147] G. Micard, G. Hahn, A. Zuschlag, S. Seren und B. Terheiden. Quantitative evaluation of grain boundary activity in multicrystalline semiconductors by light beam induced current: An advanced model. *Journal of Applied Physics*, 108:034516, 2010.
- [148] W. H. Hackett. Direct Measurement of Very Short Minority-Carrier Diffusion Lengths in Semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 42:3249, 1971.
- [149] M. Kittler und K.-W. Schröder. Determination of Semiconductor Parameters and of the Vertical Structure of Devices by Numerical Analysis of Energy-Dependent EBIC Measurements. *Physica Status Solidi A*, 77:139–151, 1983.

- [150] R. Kuhnert. Electron-beam-induced current images of sectioned p/n junctions in silicon: Influence of surface states at low acceleration voltages. *Journal of Applied Physics*, 70:476, 1991.
- [151] M. Nichterwitz und T. Unold. Numerical simulation of cross section electron-beam induced current in thin-film solar-cells for low and high injection conditions. *Journal of Applied Physics*, 114:134504, 2013.
- [152] C. C. Tan, V. K. Ong, K. Radhakrishnan und S. H. Sunar. Determination of Diffusion Length for the Finite Thickness Normal-Collector Configuration Using EBIC Technique. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 60:3541–3547, 2013.
- [153] C. J. Wu und D. B. Wittry. Investigation of minority-carrier diffusion lengths by electron bombardment of Schottky barriers. *Journal of Applied Physics*, 49:2827, 1978.
- [154] J. I. Hanoka und R. O. Bell. Electron-Beam-Induced Currents in Semiconductors. *Annual Review of Materials Science*, 11:353–380, 1981.
- [155] F. Berz und H. K. Kuiken. Theory of life time measurements with the scanning electron microscope: Steady state. *Solid-State Electronics*, 19:437–445, 1976.
- [156] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer und J.R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Springer, 2003.
- [157] K. Alberi, H. M. Branz, H. Guthrey, M. J. Romero, I. T. Martin, C. W. Teplin, P. Stradins und D. L. Young. Dislocation-limited open circuit voltage in film crystal silicon solar cells. *Applied Physics Letters*, 101:123510, 2012.
- [158] C. Donolato. Modeling the effect of dislocations on the minority carrier diffusion length of a semiconductor. *Journal of Applied Physics*, 84:2656, 1998.
- [159] T. Kieliba, S. Riepe und W. Warta. Effect of dislocations on minority carrier diffusion length in practical silicon solar cells. *Journal of Applied Physics*, 100:063706, 2006.
- [160] M. Lax. Junction current and luminescence near a dislocation or a surface. *Journal of Applied Physics*, 49:2796, 1978.
- [161] L. Pasemann, H. Blumtritt und R. Gleichmann. Interpretation of the EBIC contrast of dislocations in silicon. *Physica Status Solidi A*, 70:197–209, 1982.
- [162] A. Sémoroz, Y. Durandet und M. Rappaz. EBSD characterization of dendrite growth directions, texture and misorientations in hot-dipped Al-Zn-Si coatings. *Acta Materialia*, 49:529–541, 2001.
- [163] W. Read und W. Shockley. Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries. *Physical Review*, 78:275–289, 1950.

- [164] M. Calcagnotto, D. Ponge, E. Demir und D. Raabe. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD. *Materials Science and Engineering: A*, 527:2738–2746, 2010.
- [165] M. Moniwa und H. Hasegawa. Influence of Initial Amorphous Layer Deposition Temperature on Lateral solid-Phase Epitaxy of Silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41:472–481, 2002.
- [166] Y. Ohmura, Y. Matsushita und M. Kashiwagi. Solid-Phase Lateral Epitaxial Growth onto Adjacent SiO<sub>2</sub> Film from Amorphous Silicon Deposited on Single-Crystal Silicon Substrate. *Japanese Journal of Applied Physics*, 21:L152–L154, 1982.
- [167] T. Ueno, K. Kawai, T. Morisawa, T. Hatano, Y. Kunii und I. Ohdomari. 111 Facet Formation during Lateral Solid-Phase Epitaxy of Silicon. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31:2322–2326, 1992.
- [168] H. Yamamoto, H. Ishiwara und S. Furukawa. Enhancement of lateral solid phase epitaxial growth in evaporated amorphous Si films by phosphorus implantation. *Applied Physics Letters*, 46:268, 1985.
- [169] H. Yamamoto, H. Ishiwara und S. Furukawa. Orientation Dependence of Lateral Solid-Phase-Epitaxial Growth in Amorphous Si Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 25:667–672, 1986.
- [170] R. Hao, C. P. Murcia, C. Leitz, A. P. Gerger, A. Lochtefeld, M. Curtin, K. Shreve, R. Opila und A. Barnett. Investigating Voltage as a Function of the Reduced Junction Area for Thin Silicon Solar Cells That Utilize Epitaxial Lateral Overgrowth. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3:119–124, 2013.
- [171] M. J. Theunissen, J. M. van Rooij-Mulder, C. W. Bulle-Lieuwma, D. E. Vandenhoudt, D. J. Gravesteijn und G. F. van de Walle. TEM analysis of voids in UHV-deposited amorphous Si layers used for lateral solid phase epitaxial growth. *Journal of Crystal Growth*, 118:125–134, 1992.
- [172] T. A. Wagner. *Low temperature silicon epitaxy: Defects and electronic properties*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2003.
- [173] K. Egami und M. Kimura. Strong <100> texture formation of polycrystalline silicon films on amorphous insulator by laser recrystallization. *Applied Physics Letters*, 45:854, 1984.
- [174] M. He, R. Ishihara, W. Metselaar und K. Beenakker. <100>-textured self-assembled square-shaped polycrystalline silicon grains by multiple shot excimer laser crystallization. *Journal of Applied Physics*, 100:083103, 2006.

- [175] G. Schmidl, G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, I. Höger, I. Sill, M. Steglich, F. Falk und G. Mayer. Sputtered amorphous silicon thin films for diode laser crystallization. *Materials Letters*, 67:229–232, 2012.
- [176] J. D. Hoyland und D. Sands. Temperature dependent refractive index of amorphous silicon determined by time-resolved reflectivity during low fluence excimer laser heating. *Journal of Applied Physics*, 99:063516, 2006.
- [177] B. K. Sun, X. Zhang und C. P. Grigoropoulos. Spectral optical functions of silicon in the range of 1.13–4.96 eV at elevated temperatures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40:1591–1600, 1997.
- [178] A. J. Griffin, F. R. Brotzen und P. J. Loos. The effective transverse thermal conductivity of amorphous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films. *Journal of Applied Physics*, 76:4007–4011, 1994.
- [179] B. L. Zink und F. Hellman. Specific heat and thermal conductivity of low-stress amorphous SiN membranes. *Solid State Communications*, 129:199–204, 2004.
- [180] C. H. Mastrangelo, Y.-C. Tai und R. S. Muller. Thermophysical properties of low-residual stress, Silicon-rich, LPCVD silicon nitride films. *Sensors and Actuators A*, 23:856–860, 1990.
- [181] R. R. King, R. A. Sinton und R. M. Swanson. Studies of diffused phosphorus emitters: saturation current, surface recombination velocity und quantum efficiency. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 37:365–371, 1990.
- [182] R. R. King und R. M. Swanson. Studies of diffused boron emitters: saturation current, bandgap narrowing und surface recombination velocity. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 38:1399–1409, 1991.
- [183] O. Stenzel. *The Physics of Thin Film Optical Spectra*. Springer Verlag, 2005.

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 Änderung der Freien Enthalpie beim Kristallisieren .....	7
Abbildung 2-2 Stationäre Keimbildungs- und Wachstumsrate in Abhängigkeit der Temperatur .....	10
Abbildung 2-3 Schema für die Festphasenkristallisation von Silicium .....	11
Abbildung 2-4 Änderung der Keimverzögerungszeit mit der Temperatur. ....	12
Abbildung 2-5 Orientierungsabhängiges Wachstum bei SPE.....	13
Abbildung 2-6 Typischer Aufbau einer kristallinen Silicium Dünnschichtsolarzelle mit pn-Übergang .....	14
Abbildung 2-7 Bänderschema einer Solarzelle mit pn-Übergang. ....	15
Abbildung 2-8 Schematische Darstellung der vorgestellten Kristallisationsarten zur Herstellung polykristalliner Silicium-Dünnschichtsolarzellen. ....	18
Abbildung 3-1 Schematische Darstellung der Elektronenstrahlverdampfungsanlage ....	22
Abbildung 3-2 Schematische Darstellung der Kristallisation der Keimschichten. ....	24
Abbildung 3-3 Schematische Darstellung der epitaktischen Kristallisation. ....	25
Abbildung 3-4 Schematische Darstellung der Kristallisationsöfen. ....	26
Abbildung 3-5 In situ Messungen der Kristallisation. ....	27
Abbildung 3-6 Zellschema der in dieser Arbeit hergestellten Mesa-Solarzellen.....	28
Abbildung 3-7 Entwicklung der Leerlaufspannung bei der Anätzung der Al-Kontakte mit verschiedenen Ätzlösungen. ....	29
Abbildung 3-8 Elektronenbeugung zur Bestimmung der Kristallorientierung. ....	30
Abbildung 3-9 Schema zur Illustration der Eulerwinkel .....	31
Abbildung 3-10 Darstellung der Kristallorientierung. ....	32
Abbildung 3-11 Kalibrierung der EBIC-Messung mit einer externen Stromquelle. ....	34
Abbildung 4-1 Typische Kristallstruktur der laserkristallisierten Keimschichten. ....	37
Abbildung 4-2 Kristallstruktur epitaktisch gewachsenen Siliciums. ....	38
Abbildung 4-3 Änderung des mittleren Grauwertes für drei ausgewählte Kristallite bei der Kristallisation. ....	39
Abbildung 4-4 Schema der Excimerlaser-Reinigung (ELR) in 3 Schritten.....	40
Abbildung 4-5 Entwicklung der Temperatur während der Excimerlaser-Reinigung ....	43
Abbildung 4-6 Zeitabhängige Schmelztiefe bei Bestrahlung mit variierender Fluenz $E$ .....	44
Abbildung 4-7 Ergebnisse der EBSD-Messungen bei Variation der Excimerlaserfluenz. ....	45
Abbildung 4-8 Mikroskopbilder (Auflicht) von Bereichen, die mit variierender Fluenz bestrahlt und mit Secco geätzt wurden. ....	45
Abbildung 4-9 EBSD- und TEM-Bilder nach der Festphasenepitaxie bei $T_K = 589\text{ °C}$ .....	46
Abbildung 4-10 Zur Reinigungswirkung der Excimerlaser-Reinigung .....	48
Abbildung 4-11 Querschnitts TEM-Aufnahme einer 200 nm dicken Keimschicht.....	49

Abbildung 4-12 Durchlicht- Mikroskopaufnahme einer Probe, die mit 500 nm a-Si bei $T_{\text{dep}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ beschichtet wurde.....	53
Abbildung 4-13 Interpretation der SIMS-Messungen an der Grenzfläche Keimschicht/Epitaxie. ....	56
Abbildung 5-1 Wachstumsrate für Kristallite unterschiedlicher Orientierung.....	59
Abbildung 5-2 Ergebnisse der Transmissionsmessung für die epitaktische Kristallisation bei $T_K = 589 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für verschiedene a-Si Schichtdicken. ....	59
Abbildung 5-3 Arrhenius-Abhängigkeit der Kristallisationsrate.....	60
Abbildung 5-4 Theoretischer Verlauf der Transmission (s-Polarisation) beim epitaktischen Wachstum einer polykristallinen Keimschicht .....	64
Abbildung 6-1 Ergebnisse der Variation der Absorberschichtdicke. ....	68
Abbildung 6-2 Simulierte Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte bei verschiedenen Diffusionslängen im 2 $\mu\text{m}$ dicken Absorber. ....	68
Abbildung 6-3 Einfluss der Dotierung des BSF2 .....	69
Abbildung 6-4 CV-Messungen an Mesa-Solarzellen verschiedener Absorberdotierung.....	71
Abbildung 6-5 Änderung der Leerlaufspannung und der Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit von $n_A$ .....	72
Abbildung 6-6 Simulierter Einfluss der Dotierung einer hochdotierten p-Schicht zwischen Keimschicht und Absorber .....	74
Abbildung 6-7 TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Keimschicht und Absorber (Behandlung mit ELR) .....	75
Abbildung 7-1 Schematische Darstellung einer Solarzelle, die mit EBIC untersucht wird.....	79
Abbildung 7-2 Einfluss der Fitparameter $L_E$ , $L_A$ , $S_E$ und $S_A$ auf $\eta_{\text{CE}}(E_0)$ .....	81
Abbildung 7-3 Beispiel einer EBIC-Aufnahme.....	84
Abbildung 7-4 Ergebnisse der EBIC-Messungen.....	85
Abbildung 7-5 Ergebnisse zum Defektätzen einer mit SPE verdickten Keimschicht. ...	86
Abbildung 7-6 Hoch aufgelöste EBSD-Aufnahme (0,3 $\mu\text{m}$ Schrittweite) einer 350 nm dicken kristallisierten Probe. ....	87
Abbildung 7-7 Gemessene Diffusionslänge von ausgewählten Bereichen großer Orientierungsvariation.....	88
Abbildung 7-8 Nachweis des lateralen Überwachens.....	89
Abbildung 7-9 Anteil der (111)-Kristallite in Abhängigkeit der Schichtdicke des epitaktisch kristallisierten a-Si. ....	90
Abbildung 7-10 Gemessene Diffusionslänge in Abhängigkeit der Wachstumsrate.....	92
Abbildung 7-11 Diffusionslänge in Abhängigkeit der Ätzlochdichte mit dem Fit nach Gleichung (7.12). ....	93
Abbildung 7-12 Querschnitts-EBSD-Aufnahme einer 3,5 $\mu\text{m}$ dicken Probe.....	96

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1 Materialparameter zur Bestimmung der stationären Keimbildungs- und Wachstumsrate beim Kristallisieren von Silicium.....	9
Tabelle 2-2 Maximale Solarzellenkennwerte der oben vorgestellten Herstellungskonzepte.....	21
Tabelle 3-1 Zusammensetzung der nasschemischen Reinigungslösungen .....	25
Tabelle 3-2 Zusammensetzung der benutzten Defektätzer zum Nachweis von ausgedehnten Kristalldefekten. ....	35
Tabelle 6-1 Abscheideparameter für die Proben variierender Absorberschichtdicke.....	67
Tabelle 6-2 Ergebnisse der CV-Messung.....	70
Tabelle 7-1 Parameter der untersuchten Mesa-Solarzelle für die Bestimmung der Diffusionslänge mittels EBIC.....	84
Tabelle 7-2 Wachstumsraten für die Kristallite A und B.....	90



# Abkürzungen und Symbole

## Abkürzungen

AIC	Aluminium induzierte Kristallisation
a-Si	Amorphes Silicium
BSF	Back Surface Field
c-Si	Kristallines Silicium
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
CW	Kontinuierlich emittierend
EBE	Elektronenstrahlverdampfung
EBIC	Elektronenstrahl induzierter Strom
EBSD	Beugung der rückgestreuten Elektronen
ELR	Excimerlaser-Reinigung
FIB	Fokussierter Ionenstrahl
FWHM	Halbwertsbreite
IPF	Inverse Polfigur (Darstellung der Kristallstruktur bei EBSD-Messung)
IQ	Bild Qualität (Maß für die Güte der EBSD-Messung)
LLC	Schichtweise Laserkristallisation („Layered Laser Crystallization“)
LPE	Flüssigphasenepitaxie
l-Si	flüssiges Silicium
MBE	Molekularstrahlepitaxie
nc-Si	nanokristallines Silicium
PECVD	Plasmaunterstützte Chemische Gasphasenabscheidung
RCA	Reinigungsprozedur für Silicium der Radio Corporation of America
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RLZ	Raumladungszone
RTA	Schnelles thermisches Ausheilen
SIMS	Sekundärionen Massenspektrometrie
SiN	amorphe Siliciumnitridschicht
SPC	Festphasenkristallisation
SPE	Festphasenepitaxie
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UV	Ultraviolett

## Symbole

$A$	Fläche der Mesa-Solarzelle	$L_D$	durch Versetzungen limitierte Diffusionslänge
$A_N$	Oberflächeninhalt eines Keimes mit $N$ Atomen	$L_{\text{eff}}$	effektive Diffusionslänge, beinhaltet Einfluss v. Oberflächenrekombination
$C$	elektrische Kapazität	$L$	Diffusionslänge von Ladungsträgern
$D_{A/A^+}$	Diffusionskonstante im $p/p^+$ -dotierten Bereich eines $p-p^+$ -Übergangs	$M_{\text{KAM}}$	Kernel Average Misorientation (Desorientierung eines EBSD-Messpunktes)
$D_c$	Diffusionskonstante Kohlenstoff in c-Si	$M_{\text{GOS}}$	Grain Orientation Spread (Maß der Desorientierung eines Kristallits)
$D_l$	Diffusionskonstante Kohlenstoff in l-Si	$N_{A/A^+}$	Dotierung im $p/p^+$ -dotierten Bereich eines $p-p^+$ -Übergangs
$D_{n/p}$	Diffusionskonstante von Elektronen und Löchern in dotiertem c-Si	$N_A$	Konzentration der Akzeptoren
$E$	Fluenz des Excimerlasers	$N_c$	kritische Keimgröße
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke	$N_D$	Konzentration der Donatoren
$E_0$	Elektronenenergie	$N_{\text{DB}}$	Flächendichte offener Bindungen an einer idealen c-Si-Oberfläche
$E_C$	Energieniveau des Leitungsbandes	$Q$	Heizterm in Wärmeleitungsgleichung
$E_F$	Ferminiveau	$R$	Reflektivität
$E_V$	Energieniveau des Valenzbandes	$R_G$	Eindringtiefe von beschleunigten Elektronen in Festkörper
$F$	Euler- Mascheroni-Konstante	$S$	Oberflächenrekombinationsrate
$G$	Freie Enthalpie	$S_{A/\text{eff}/E}$	Oberflächenrekombinationsrate an Grenzfläche Absorber-BSF/ Emitteroberfläche
$G_e$	Ladungsträgergenerationsrate	$S_{\text{GB}}$	Rekombinationsrate an Korngrenze
$\Delta G$	Änderung des Grauwertes	$T$	Temperatur, Transmission
$\Delta G_c$	Unterschied der Freien Enthalpie des kritischen Keims	$T_{\text{dep}}$	Depositionstemperatur während der Siliciumabscheidung
$\Delta G_N$	Unterschied der Freien Enthalpie des Keimes mit $N$ Atomen	$T_g$	Transformationstemperatur von Glas
$\Delta H$	Latente Wärme	$T_K$	Kristallisationstemperatur
$\Delta H_V$	Latente Wärme (pro Volumeneinheit)	$T_{m,a/c}$	Schmelztemperatur a-Si/c-Si
$I$	Intensität der Laserstrahlung	$T_{p/B}$	Temperatur der Dotierquellen der EBE (Phosphor/Bor)
$I_0$	Sperrsättigungsstrom	$T_{\text{sub}}$	Substrattemperatur
$I_{A/E/RLZ}$	Anteil von Absorber / Emitter / Raumladungszone zum EBIC-Strom	$V_D$	Diffusionspotential an einem pn-Übergang
$I_B$	Stromstärke des Elektronenstrahls	$V_m$	Atomvolumen
$I_{\text{EBIC}}$	EBIC-Strom	$V_{\text{OC}}$	Leerlaufspannung
$I_{\text{SC}}$	Kurzschlussstromdichte	$X$	Anteil der Kristallinen Phase am Gesamtsystem
$J$	Anzahl der EBSD-Messpunkte innerhalb eines Kristallits	$a$	Kristallitgröße
$J_N$	Keimbildungsrate von Keimen mit $N$ Atomen	$a_0$	Gitterkonstante#
$J_s$	stationäre Keimbildungsrate	$b$	Länge des Burgersvektors
$K$	Gesamtzahl der nächsten Nachbarn zur Bestimmung $M_{\text{KAM}}$	$c$	Kohlenstoffkonzentration
$L_{A/A^+}$	Diffusionslänge im $p/p^+$ -dotierten Bereich eines $p-p^+$ -Übergangs		

$c_p$	Wärmekapazität bei konstantem Druck	$v_{\text{krist}}$	Kristallisationsgeschwindigkeit
$d_{\text{a,k}}$	Schichtdicke des abgeschiedenen a-Si/der Keimschicht	$v_l$	laterale Wachstumsrate
$d_{\text{BSF}}$	Schichtdicke des BSF	$v_t$	transversale Schallgeschwindigkeit
$d_{\text{hkl}}$	Netzebenenabstand für die Netzebenen-schar mit Miller-Indizes hkl	$w$	Breite der Raumladungszone
$d_0$	a-Si Dicke, die mit geringer $v_G$ wächst	$x/y/z$	Ortskoordinaten (Index s: der Probe, Index c: des untersuchten Kristalls)
$d_l$	Länge des lateral überwachsenen Siliciums	$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$e$	Elementarladung	$\gamma$	Geometriefaktor
$e_i$	mittl. Energie zur Bildung v. Elektronen-Loch-Paaren durch Elektronenstöße	$\gamma_D$	Rekombinationsstärke einer Versetzung
$f$	Anteil der rückgestreuten Elektronen	$\delta$	Desorientierung pro Längeneinheit
$g^*$	Aktivierungsenergie zur Anlagerung eines Atoms an einen Keim	$\epsilon$	Wirkungsquerschnitt einer Versetzung
$g_0$	homogene Generationsrate	$\epsilon$	Dielektrizitätszahl
$\Delta g$	Unterschied der Freien Enthalpie pro Atom	$\epsilon_0$	Elektrische Feldkonstante
$h_{\text{epi}}$	kritische Epitaxiedicke bei MBE	$\eta$	Wirkungsgrad der Solarzelle
$\vec{j}_n$	Elektronenstrom im Halbleiter	$\eta_{\text{CE}}$	Collection Efficiency
$k_B$	Boltzmannkonstante	$\theta_B$	Glanzwinkel, unter dem die der Bragg-Bedingung erfüllt ist
$m$	Anstieg der Transmissionskurven im linearen Bereich	$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit
$n$	Ladungsträgerdichte der Elektronen	$\lambda$	Wellenlänge
$\vec{n}$	Normalenvektor einer Halbleiteroberfläche	$\lambda_e$	de-Broglie-Wellenlänge
$n_0$	Elektronenkonzentration im Gleichgewicht	$\mu_{n/p}$	Beweglichkeit der Elektronen/Löcher
$n_{\text{A/E}}$	Ladungsträgerkonzentration im Absorber/Emitter	$\nu$	Debye Frequenz
$n_{\text{lok}}$	örtlich variierende Ladungsträgerkonzentration	$\rho$	Massendichte
$p$	Ladungsträgerdichte der Löcher	$\rho_D$	Versetzungsichte
$\Delta p_{\text{max}}$	Maximale Ladungsträgerüberschusskonzentration	$\rho_e$	Ladungsichte
$r$	Abscheiderate	$\rho_{\text{GND}}$	aus $M_{\text{KAM}}$ extrahierte Versetzungsichte
$t$	Zeit	$\rho_L$	aus der Diffusionslänge extrahierte Versetzungsichte
$t_K$	Kristallisationszeit	$\sigma$	Grenzflächenspannung zwischen 2 Phasen
$v_0$	Vorfaktor für thermisch aktiviertes Kristallwachstum	$\tau_c$	charakteristische Kristallisationszeit
$v_D$	Debyegeschwindigkeit	$\tau_G$	Ladungsträgerlebensdauer in Grenzschicht zwischen Absorber/BSF
$v_G$	Wachstumsrate	$\tau_J$	Keimverzögerungszeit
$v_K$	Kristallisationsrate	$\tau_{n/p}$	Lebensdauer der Elektronen/Löcher
		$\phi$	Elektrisches Potential
		$\varphi_1/\Phi/\varphi_2$	Eulerwinkel zur Angabe der Kristallorientierung
		$\omega_{ik}$	Desorientierungswinkel zwischen i-ten und k-ten Messpunkt

# Danksagung

Eine Arbeit dieses Umfangs macht man selten allein. Darum möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben. Im Speziellen danke ich:

- PD Dr. Fritz Falk, der mir die Möglichkeit gegeben hat auf dem Thema zu promovieren und dessen Tür immer offen stand.
- Prof. Dr. Carsten Ronning für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Bereitschaft auch als Korreferent zu fungieren.
- Prof. Dr. Bernd Rech und Prof. Dr. Roland Scheer für die Bereitschaft ein Gutachten für diese Dissertation zu schreiben.
- Dr. Gudrun Andrä, die großes Interesse am Thema und Vertrauen in meine Arbeit hatte. Die vielen Diskussionen mit ihr und Herrn Falk habe ich stets als gewinnbringend empfunden.
- Thomas Schmidt für das Grundgerüst der Comsol-Simulationen zur Wärmeleitung und die Ellipsometrie-Messungen. Das Arbeitsklima im Büro war immer prächtig und ich denke wir konnten uns stets gut ergänzen.
- Annett Gawlik für die Herstellung der Keimschichten und technischen Rat beim Zähmen der EVA.
- Arne Bochmann für sofortige Hilfe am REM Lyra, wenn ich mal wieder etwas nicht richtig eingestellt bekam. Dabei konnten wir immer sehr gut über mein Promotionsthema diskutieren.
- Hans-Peter Linke für jedwede technische Hilfe, bei uns existiert kaum eine Anlage die nicht sein Baby ist. Außerdem danke ich ihm für die stetige Besorgnis um unsere Sicherheit.
- Anja Landgraf und Dr. Björn Eisenhawer für die SIMS-Messungen.
- Dr. Joachim Bergmann für die ideale Optik, insbesondere für die UV-VIS-Messung und Rat und Tat in allen Belangen zu Lasern.
- Dr. Jan Dellith und Andrea Dellith für gute Tipps im Umgang mit schnellen Elektronen und Ionen.
- Dr. Jonathan Plentz für sein Photovoltaik-Knowhow und die Wartung des Sonnensimulators.
- Dr. Guobin Jia für das Teilhaben an seiner umfangreichen Erfahrung, insbesondere der nasschemischen Behandlung von Silicium.

- Angela Hayn und Bärbel Geisenhainer für die vielen kleinen Dinge, die die Gruppe am laufen halten und selten genug honoriert werden.
- Martin Schade und PD Dr. Hartmut S. Leipner für die TEM-Aufnahmen.
- Sharang für die Präparation und Messung der Querschnitts-EBSD Aufnahmen.
- Uwe Brückner für seine administrativen Dienste und die Fürsorge für die Anlagen im Labor 117.
- Allen Mitgliedern unseres „Durchlauf-Büros“ für die gute Stimmung zwischen den Hauptarbeitszeiten (insbesondere Thomas Schmidt, Max Hupfer, Per-Christian Heisel, Alex Schleusner, Alex Horle, Martin Steglich, Martin Klee-kamp)
- Andreas Kreckler für mehr Einsicht in die Wasserstoffpassivierung, auch wenn es seine Ergebnisse nicht in die Arbeit geschafft haben.
- Sven Schönherr für CV-Vergleichsmessungen.
- Jonathon Dore für Einblicke, wie es in der Industrie läuft und gute Anregungen im Anfangsstadium meiner Arbeit.
- Frank Bauer und Matthias Urban für gute Tipps in Sachen Elektronik und das ein oder andere Ersatzteil.
- Lutz Bach für die Herstellung von Kabeln und allen Lötarbeiten.
- Die komplette Werkstatt, insbesondere Dietmar Hayn, der immer schnelle Abhilfe geschaffen hat und mit dem durch das Umgehen der bürokratischen Wege alles schneller ging.
- Alle weiteren Mitglieder der Abteilung Photovoltaische Systeme am IPHT.
- Gabi Schmidl für die Abscheidung mancher Metallkontakte.
- Ralph Zosel und Silke Neuhaus für das Zersägen der Substrate.
- Dr. Hendrik Schneidewind und Konstantin Kirsch für die Benutzung ihrer kleinen Kinder-Anlage.
- Dr. Jörg Bielich für die Benutzung des Mikroskopheizers
- Meinen Eltern Marietta und Guntram für die stetige Unterstützung auf meinem Weg.
- Insbesondere Maja und Nicole Wenzel für die schöne Zeit abseits der Labore und Büros, die mir immer dabei half den nötigen Abstand zu den Problemchen auf Arbeit zu bekommen. Um mehr Zeit mit euch verbringen zu können, bin ich immer gern so früh aufgestanden.

# Publikationen und Präsentationen

## Publikationen

**I. Höger**, A. Gawlik, G. Andrä und F. Falk. Thickening of thin laser crystallized silicon films by solid phase epitaxy for photovoltaic applications. *Journal of Crystal Growth*, 364:164–168, 2013.

**I. Höger**, T. Schmidt, A. Landgraf, M. Schade, A. Gawlik, G. Andrä, H. S. Leipner und F. Falk. In situ excimer laser irradiation as cleaning tool for solid phase epitaxy of laser crystallized polycrystalline silicon thin films. *Physica Status Solidi A*, 210:2729–2735, 2013.

G. Heinrich, **I. Höger**, M. Bähr, K. Stolberg, T. Wütherich, M. Leonhardt, A. Lawerenz und G. Gobsch. Investigation of Laser Irradiated Areas with Electron Backscatter Diffraction. *Energy Procedia*, 27:491–496, 2012.

T. Gimpel, **I. Höger**, F. Falk, W. Schade und S. Kontermann. Electron backscatter diffraction on femtosecond laser sulfur hyperdoped silicon. *Applied Physics Letters*, 101:111911, 2012.

T. Schmidt, **I. Höger**, A. Gawlik, G. Andrä und F. Falk. Solid phase epitaxy of silicon thin films by diode laser irradiation for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 520:7087–7092, 2012.

G. Schmidl, G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, **I. Höger**, I. Sill, M. Steglich, F. Falk und G. Mayer. Sputtered amorphous silicon thin films for diode laser crystallization. *Materials Letters*, 67:229–232, 2012.

G. Schmidl, G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, **I. Höger**, S. Anders, F. Schmidl, V. Tympel und F. Falk. CW-diode laser crystallization of sputtered amorphous silicon on glass, SiNx, and SiO<sub>2</sub> intermediate layers. *Journal of Material Science*, 48:4177–4182, 2013.

G. Jia, **I. Höger**, A. Gawlik, J. Dellith, L. R. Bailey, A. Ulyashin und F. Falk. Wet chemically prepared silicon nanowire arrays on low-cost substrates for photovoltaic applications. *Physica Status Solidi A*, 210:728–731, 2013.

M. Steglich, T. Käsebier, **I. Höger**, K. Fuchsel, A. Tünnermann und E.-B. Kley. Black silicon nanostructures on silicon thin films prepared by reactive ion etching. *Chinese Optics Letters*, 11:S10502–1, 2013.

**I. Höger**, A. Gawlik, G. Jia, U. Brückner, T. Pliewischkies, J. Plentz, G. Andrä und F. Falk. Multicrystalline silicon thin film solar cells based on a liquid phase laser crys-

tallization process. In *Proceedings 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France*, 2610, 2013.

G. Andrä, **I. Höger**, J. Bergmann, A. Gawlik, J. Plentz, E. Ose, F. Falk, B. Burghardt und S. Schippel. Laser crystallized silicon layers for multicrystalline thin-film solar cells. In *Proceedings 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, 2521, 2009.

G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, **I. Höger**, T. Schmidt, F. Falk, B. Burghardt und G. Eberhardt. Laser induced crystallization processes for multicrystalline silicon thin film solar cells. In *Proceedings 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain*, 3538, 2010.

G. Andrä, J. Bergmann, A. Gawlik, **I. Höger**, T. Schmidt und F. Falk. Thin film solar cells based on diode laser crystallized polycrystalline silicon. In *Proceedings 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany*, 2803, 2011.

A. Gawlik, J. Plentz, G. Andrä, **I. Höger**, U. Brückner, A. Ihring, F. Falk und F. Schmidl. Multicrystalline silicon layers for thin film solar cells on flexible glass fiber substrates. In *Proceedings 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France*, 2617, 2013.

G. Andrä, A. Gawlik, **I. Höger**, J. Plentz und F. Falk. Multicrystalline silicon thin film solar cells based on a two-step liquid phase laser crystallization process. In *Proceedings of the 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Tampa, USA*, 2013.

## Konferenzbeiträge

**I. Höger**, A. Gawlik und F. Falk. Thickening of Polycrystalline Silicon Layers by Solid Phase Epitaxy. Als Poster präsentiert auf der Frühjahrstagung der DPG, Dresden, 2011.

**I. Höger**, A. Gawlik, G. Andrä und F. Falk. Solid Phase Epitaxy of Laser Crystallized Thin Films for Photovoltaic Applications. Als Poster präsentiert auf der 27. Europäischen Photovoltaik Konferenz, Frankfurt (Main), 2012.

**I. Höger**, A. Gawlik, G. Jia, U. Brückner, T. Pliewischkies, J. Plentz, G. Andrä und F. Falk. Multicrystalline silicon thin film solar cells based on a liquid phase laser crystallization process. Als Poster präsentiert auf der 28. Europäischen Photovoltaik Konferenz, Paris, 2013.

T. Schmidt, J. Bergmann, **I. Höger**, A. Gawlik, G. Andrä, F. Falk und M. Weizman. Polycrystalline Silicon Layers with <100>-oriented Grain Texture for Thin Film Solar Cells. Als Poster präsentiert auf der 28. Europäischen Photovoltaik Konferenz, Paris, 2013.

# Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Herstellung der Keimschichten (a-Si-Abscheidung und Kristallisation) – Annett Gawlik vom IPHT Jena
2. SIMS-Messungen – Anja Landgraf und Dr. Björn Eisenhawer vom IPHT Jena
3. Hilfe bei der Comsol-Simulation zum Wärmetransport – Thomas Schmidt vom IPHT Jena
4. TEM-Aufnahmen – Martin Schade vom Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
5. Präparation und EBSD-Messung am Querschnitt – Sharang von der FH Jena

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Ort, Datum

Unterschrift d. Verfassers